

UNIVERSIDAD DE OVIEDO

**DEPARTAMENTO DE CIENCIA DE LOS MATERIALES E
INGENIERÍA METALÚRGICA**



**DEPURACIÓN DE EFLUENTES
CONTAMINADOS POR HIDROCARBUROS
AROMÁTICOS POLICÍCLICOS MEDIANTE
CARBONES ACTIVADOS: EVALUACIÓN
DEL PROCESO DE ADSORCIÓN**

TESIS DOCTORAL POR

MARÍA BELÉN CABAL ÁLVAREZ

2009

UNIVERSIDAD DE OVIEDO

**DEPARTAMENTO DE CIENCIA DE LOS MATERIALES E
INGENIERÍA METALÚRGICA**



**DEPURACIÓN DE EFLUENTES
CONTAMINADOS POR HIDROCARBUROS
AROMÁTICOS POLICÍCLICOS MEDIANTE
CARBONES ACTIVADOS: EVALUACIÓN
DEL PROCESO DE ADSORCIÓN**

Tesis presentada por la Licenciada María
Belén Cabal Álvarez para optar al grado de
Doctor por la Universidad de Oviedo

Junio, 2009

A mi hermana

El agua es la cosa más necesaria para la vida, pero es fácil corromperla...Por ello necesita que la ley venga en su auxilio. La ley que yo propongo es: aquel que corrompa agua ajena, agua de manantial o de lluvia, o la desvíe de su cauce, además de la reparación del daño tendrá que limpiar la fuente o depósito conforme a las reglas prescritas por los intérpretes, según las exigencias de los casos y de las personas.

PLATÓN, Las Leyes-Libro VIII.

ÍNDICE

	<u>Página</u>
LISTA DE FIGURAS	I
LISTA DE TABLAS	XIII
LISTA DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS	XIX
AGRADECIMIENTOS	XXV
RESUMEN	XXVII
ABSTRACT	XXVIII
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. CONTAMINANTES PRIORITARIOS EN AGUA	3
1.2. HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS	4
1.2.1. CARACTERÍSTICAS	4
1.2.2. FUENTES DE LOS HAP	6
1.2.3. FORMACIÓN DE HAP	9
1.2.4. LOS HAP EN EL MEDIO AMBIENTE	10
1.2.5. PRESENCIA DE HAP EN AGUAS	12
1.3. PLANTEAMIENTO Y OBJETIVOS DEL TRABAJO	18
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	21
2.1. ADSORCIÓN EN FASE LÍQUIDA	23
2.1.1. FUNDAMENTOS DE LA ADSORCIÓN EN FASE LÍQUIDA	23
2.1.2. CINÉTICA DE ADSORCIÓN	27
2.1.3. EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN	31

2.2. CARBÓN ACTIVADO	37
2.2.1. GENERALIDADES	37
2.2.2. PROPIEDADES	38
2.2.3. OBTENCIÓN	42
2.2.4. TIPOS DE CARBONES ACTIVADOS	47
2.2.5. APLICACIONES	51
2.2.6. REGENERACIÓN	55
3. MATERIALES, EQUIPOS Y MÉTODOS	57
3.1. MATERIALES	59
3.1.1. ADSORBENTES	59
<i>3.1.1.1. Caracterización de los adsorbentes</i>	64
<i>a. Caracterización textural</i>	64
<i>b. Caracterización química y estructural</i>	79
3.1.2. HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS	91
3.2. MODIFICACIÓN DE LA QUÍMICA SUPERFICIAL DEL ADSORBENTE	92
3.2.1. OXIDACIÓN CON REACTIVOS	93
3.2.2. TRATAMIENTO TÉRMICO	95
3.3. CINÉTICA Y EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN	97
3.3.1. CINÉTICA DE ADSORCIÓN	97
3.3.2. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE EQUILIBRIO	99

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	101
4.1. ADSORCIÓN DE NAFTALENO, ACENAFTENO Y FLUORENO	103
4.1.1. EFECTO DE LA NATURALEZA DEL HAP EN LA CAPACIDAD DE RETENCIÓN	108
4.1.2. EFECTO DE LA NATURALEZA DEL CARBÓN ACTIVADO EN LA CAPACIDAD DE RETENCIÓN	116
4.2. EFECTO DE LA QUIMICA SUPERFICIAL EN LA ADSORCIÓN DE NAFTALENO	124
4.2.1. CARACTERIZACIÓN TEXTURAL DE LOS CARBONES ACTIVADOS	124
<i>4.2.1.1. Caracterización textural de la serie de carbones activados oxidados</i>	124
<i>4.2.1.2. Caracterización textural de la serie de carbones activados tratados térmicamente</i>	129
4.2.2. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DE LOS CARBONES ACTIVADOS	133
<i>4.2.2.1. Caracterización química de la serie de carbones activados oxidados</i>	134
<i>4.2.2.2. Caracterización química de la serie de carbones activados tratados térmicamente</i>	141
4.2.3. CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE NAFTALENO	146
<i>4.2.3.1. Disoluciones acuosas</i>	146
<i>4.2.3.2. Disolventes orgánicos</i>	166
<i>a. Cinética de adsorción</i>	167
<i>b. Adsorción en el equilibrio</i>	177

4.3. EFECTO DEL DESARROLLO TEXTURAL EN LA ADSORCIÓN DE NAFTALENO	195
4.3.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS CARBONES ACTIVADOS OBTENIDOS A PARTIR DE RESIDUOS PLÁSTICOS	195
<i>4.3.1.1. Caracterización textural</i>	195
<i>4.3.1.2. Caracterización química</i>	200
4.3.2. CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE NAFTALENO	202
<i>4.3.2.1. Disoluciones acuosas</i>	202
<i>4.3.2.2. Disolventes orgánicos</i>	219
4.4. COMPARACIÓN CON OTROS ADSORBENTES	236
4.4.1. CARBONES ACTIVADOS PROCEDENTES DE RESIDUOS AGRÍCOLAS	236
<i>4.4.1.1. Activación física con vapor de agua</i>	237
<i>4.4.1.2. Activación química con carbonato de potasio</i>	237
4.4.2. CARBÓN ACTIVADO MESOPOROSO	244
4.4.3. ADSORBENTES INORGÁNICOS	249
5. CONCLUSIONES	261
6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	267
ANEXO I	289
ANEXO II	295
PUBLICACIONES	299

LISTA DE FIGURAS

		<u>Página</u>
Figura 1.1	<i>Los 16 hidrocarburos aromáticos policíclicos considerados por la EPA, OMS y UE como contaminantes prioritarios.</i>	6
Figura 1.2	<i>Pirosíntesis de HAP a partir de etano.</i>	10
Figura 1.3	<i>Emisiones totales de hidrocarburos aromáticos policíclicos, agrupadas por actividad. Datos relativos a los 25 Estados Miembros de la Unión Europea.</i>	14
Figura 2.1	<i>Etapas de adsorción desde un punto de vista cinético.</i>	28
Figura 2.2	<i>Clasificación de Giles de las isothermas de adsorción en disolución.</i>	34
Figura 2.3	<i>Esquema de la microestructura de un carbón activado.</i>	38
Figura 2.4	<i>Representación esquemática de los principales grupos superficiales oxigenados que se pueden encontrar en un carbón activado.</i>	39
Figura 2.5	<i>Algunos tipos de carbones activados.</i>	50
Figura 3.1	<i>Unidad repetitiva de PET.</i>	60
Figura 3.2	<i>Clasificación de tamaños de poro establecida por la IUPAC.</i>	65
Figura 3.3	<i>Clasificación de la IUPAC de las isothermas de adsorción de gases.</i>	70
Figura 3.4	<i>Esquema del dispositivo experimental empleado durante el tratamiento térmico del carbón activado NC.</i>	96

II

Figura 3.5	<i>Esquema del dispositivo experimental para la obtención de isothermas de equilibrio en fase líquida.</i>	99
Figura 4.1	<i>Isothermas de adsorción de N_2 a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ de los carbones activados Q y QS.</i>	104
Figura 4.2	<i>Isothermas de adsorción de CO_2 a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ de los carbones activados Q y QS.</i>	105
Figura 4.3	<i>Estructura del naftaleno, acenafteno y fluoreno.</i>	108
Figura 4.4	<i>Evolución de la concentración de naftaleno, acenafteno, y fluoreno frente al tiempo, en el carbón activado Q. Se incluye detalle para naftaleno.</i>	109
Figura 4.5	<i>Isothermas experimentales de adsorción, sin normalizar respecto a la concentración de la disolución saturada (A), y normalizadas respecto a ella (B), de naftaleno, acenafteno y fluoreno, con el carbón activado Q.</i>	111
Figura 4.6	<i>Comparación de las isothermas de adsorción de CO_2 a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ del carbón activado Q saturado con los distintos hidrocarburos aromáticos policíclicos.</i>	113
Figura 4.7	<i>Perfiles de desorción correspondientes al carbón activado Q antes (Q) y después de la saturación con los hidrocarburos aromáticos policíclicos (acenafteno, fluoreno, naftaleno).</i>	115
Figura 4.8	<i>Tendencia al equilibrio del naftaleno con los carbones activados Q y QS.</i>	117
Figura 4.9	<i>Isothermas experimentales de adsorción, sin normalizar respecto a la concentración de la disolución saturada (A), y normalizadas respecto a ella (B), de naftaleno, acenafteno y fluoreno, con el carbón activado QS.</i>	118

Figura 4.10	<i>Comparación de las isothermas experimentales de adsorción de: A) acenafteno (A), B) fluoreno (F), C) naftaleno (N), obtenidas para los carbones activados Q y QS.</i>	119
Figura 4.11	<i>Perfiles de desorción correspondientes al carbón activado oxidado (QS), antes y después de la saturación con los hidrocarburos aromáticos policíclicos.</i>	122
Figura 4.12	<i>Isotermas de adsorción de N_2 a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ del carbón activado Q y la serie oxidada con diferentes reactivos.</i>	125
Figura 4.13	<i>Distribución de volumen de poros en los carbones activados empleados, aplicando el método DFT a las isothermas de adsorción de N_2 a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$.</i>	127
Figura 4.14	<i>Isotermas de adsorción de CO_2 a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ de los carbones activados de la serie Q.</i>	128
Figura 4.15	<i>Distribución de microporos evaluada por el método DRS aplicado a las isothermas de adsorción de CO_2 a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ de la serie Q.</i>	129
Figura 4.16	<i>Isotermas de adsorción de N_2 a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ del carbón activado NC y la serie obtenida por tratamiento térmico.</i>	130
Figura 4.17	<i>Isotermas de adsorción de CO_2 a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, de la serie de carbones obtenida por tratamiento térmico del carbón activado NC.</i>	132
Figura 4.18	<i>Distribución de microporos evaluada por el método DRS aplicado a las isothermas de adsorción de CO_2 a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, de la serie NC.</i>	133
Figura 4.19	<i>Perfiles de desorción correspondientes a los carbones activados de la serie Q.</i>	137
Figura 4.20	<i>Perfiles de desorción de: A) agua, B) CO_2, y C) CO, de los carbones oxidados.</i>	139

IV

Figura 4.21	<i>Perfiles de desorción correspondientes a los carbones activados de la serie NC.</i>	143
Figura 4.22	<i>Perfiles de desorción de: A) agua, B) CO₂, y C) CO, de los carbones tratados térmicamente.</i>	145
Figura 4.23	<i>Isotermas de adsorción de equilibrio de los carbones activados Q y NC.</i>	147
Figura 4.24	<i>Isotermas experimentales de adsorción de naftaleno empleando la serie de carbones activados Q.</i>	148
Figura 4.25	<i>Isotermas de adsorción de naftaleno para la serie de carbones NC. Se incluye detalle en escala logarítmica de la región de bajas concentraciones en el equilibrio.</i>	151
Figura 4.26	<i>Perfiles de desorción correspondientes a las dos series de carbones activados después de la adsorción de naftaleno.</i>	156
Figura 4.27	<i>Correlación entre la temperatura de desorción del pico atribuido al naftaleno y el contenido en oxígeno de los carbones activados.</i>	157
Figura 4.28	<i>Comparación de las isotermas de adsorción de N₂ a -196 °C de la serie de carbones activados Q antes y después (sat) de la adsorción de naftaleno.</i>	158
Figura 4.29	<i>Comparación de las isotermas de adsorción de N₂ a -196 °C de la serie de carbones activados NC antes y después (sat) de la adsorción de naftaleno.</i>	159
Figura 4.30	<i>Distribución de tamaño de poros de los carbones activados de la serie Q antes y después (sat) de la adsorción de naftaleno, obtenida aplicando el método DFT a las isotermas de adsorción de N₂ a -196 °C.</i>	160

Figura 4.31	<i>Distribución de tamaño de poros de los carbones activados de la serie NC antes y después (sat) de la adsorción de naftaleno, obtenida aplicando el método DFT a las isothermas de adsorción de N₂ a -196 °C.</i>	161
Figura 4.32	<i>Isotermas de adsorción de agua de los carbones activados obtenidos por tratamiento oxidativo.</i>	166
Figura 4.33	<i>Evolución de la concentración de naftaleno en los distintos disolventes en el carbón Q.</i>	168
Figura 4.34	<i>Datos cinéticos experimentales ajustados a los modelos: A) pseudo-primer orden, B) pseudo-segundo orden y C) Elovich.</i>	170
Figura 4.35	<i>Difusión intraparticular del naftaleno empleando: A) distintos disolventes, B) sólo disolventes orgánicos.</i>	173
Figura 4.36	<i>Correlación entre la constante de velocidad de la difusión intraparticular (log kp) y la polaridad del medio (log Kow) (Etoh = etanol, Cy = ciclohexano, Hp = heptano).</i>	175
Figura 4.37	<i>Correlación entre el espesor de la película externa (B) y la cantidad retenida de naftaleno en el equilibrio (q_e). (Ag = agua, Etoh = etanol, Cy = ciclohexano, Hp = heptano).</i>	176
Figura 4.38	<i>Isotermas de adsorción de naftaleno (N) empleando como disolventes etanol (Etoh), ciclohexano (Cy), heptano (Hp), y como adsorbentes los carbones activados: A) Q, B) QS, C) QN20, y D) QN60.</i>	179
Figura 4.39	<i>Isotermas experimentales de adsorción de naftaleno empleando como adsorbente la serie de carbones activados Q, y como disolventes: A) etanol, B) ciclohexano y C) heptano.</i>	180

VI

Figura 4.40	<i>Perfiles de desorción correspondientes a los carbones activados antes y después de saturarlos con naftaleno (sat), cuando el disolvente empleado es etanol.</i>	182
Figura 4.41	<i>Perfiles de desorción correspondientes a los carbones activados antes y después de saturarlos con naftaleno (sat) cuando el disolvente empleado es ciclohexano.</i>	183
Figura 4.42	<i>Perfiles de desorción correspondientes a los carbones activados antes y después de saturarlos con naftaleno (sat) cuando el disolvente empleado es heptano.</i>	183
Figura 4.43	<i>Isotermas de adsorción de etanol, ciclohexano y heptano, empleando como adsorbentes: A) Q, B) QS, C) QN20 y D) QN60, en escala semilogarítmica.</i>	187
Figura 4.44	<i>Isotermas de adsorción de etanol de la serie Q.</i>	190
Figura 4.45	<i>Entalpía específica de inmersión de distintos disolventes, calculada para la serie de carbones activados Q.</i>	191
Figura 4.46	<i>Isotermas de adsorción de N₂ a -196 °C de las muestras de PET a distintos grados de activación: A) escala lineal, B) escala semilogarítmica.</i>	196
Figura 4.47	<i>Distribución de volumen de poros de la serie PET, aplicando el método DFT a las isotermas de adsorción de N₂ a -196 °C.</i>	198
Figura 4.48	<i>Isotermas de adsorción de CO₂ de la serie PET. Se incluye un detalle de la zona de bajas presiones relativas.</i>	199
Figura 4.49	<i>Distribución de microporos de los carbones activados de la serie PET, evaluada por el método de DRS aplicado a las isotermas de adsorción de CO₂ a 0 °C.</i>	200

Figura 4.50	<i>Comparación del perfil de desorción del carbón activado Q con los perfiles obtenidos para la serie de carbones activados procedentes del residuo plástico PET.</i>	202
Figura 4.51	<i>Comparación de las isothermas experimentales de adsorción de naftaleno de la serie PET y del carbón activado Q. Los símbolos se corresponden con los datos experimentales y las líneas sólidas con el ajuste al modelo de Langmuir-Freundlich.</i>	203
Figura 4.52	<i>Correlación entre la cantidad de naftaleno adsorbido por unidad de masa de adsorbente (q_m) y A) grado de activación, B) superficie específica, C) volumen total de microporos obtenido a partir de las isothermas de adsorción de N_2, y D) volumen de microporos estrechos obtenido por CO_2.</i>	206
Figura 4.53	<i>Comparación de las isothermas de adsorción de N_2 a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ de la serie PET antes y después (sat) de la adsorción de naftaleno.</i>	207
Figura 4.54	<i>Comparación de las isothermas de adsorción de CO_2 a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ de la serie PET antes y después (sat) de la adsorción de naftaleno.</i>	209
Figura 4.55	<i>Comparación de los perfiles de desorción, correspondientes a la serie de carbones activados no comerciales procedentes del residuo plástico de PET y del carbón activado Q, después de la adsorción de naftaleno.</i>	210
Figura 4.56	<i>Comparación de las isothermas de adsorción de N_2 a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ de los tamices moleculares comerciales T4A y T5A y el carbón activado no comercial P5.</i>	211
Figura 4.57	<i>Comparación de las isothermas de adsorción de CO_2 a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ de los tamices moleculares comerciales T4A y T5A, y el carbón activado no comercial P5.</i>	213

VIII

Figura 4.58	<i>Distribución de microporos de los tamices moleculares T4A y T5A y del carbón activado P5, evaluadas por el método de DRS aplicado a las isothermas de adsorción de CO₂ a 0 °C.</i>	214
Figura 4.59	<i>Isotermas experimentales de adsorción de naftaleno en los tamices moleculares T4A y T5A y en el carbón activado P5.</i>	216
Figura 4.60	<i>Comparación de las cantidades adsorbidas sin normalizar (A) y normalizadas respecto a la superficie específica BET (B), de la serie de carbones procedentes del residuo plástico PET y de la serie de carbones activados comerciales Q y NC.</i>	218
Figura 4.61	<i>Isotermas experimentales de adsorción de naftaleno empleando como adsorbentes los carbones activados P20, P39 y P50, y como disolventes: A) etanol, B) ciclohexano, y C) heptano. Comparación con las obtenidas para el carbón activado Q.</i>	220
Figura 4.62	<i>Isotermas experimentales de adsorción de naftaleno empleando como disolventes etanol, ciclohexano, y heptano, y como adsorbentes los carbones activados: A) P20, B) P39, y C) P50.</i>	221
Figura 4.63	<i>Comparación de los perfiles de desorción, correspondientes a los carbones activados no comerciales procedentes del residuo plástico de PET y del carbón activado Q, antes y después de ser saturados con naftaleno (sat), cuando el disolvente empleado es etanol.</i>	225
Figura 4.64	<i>Comparación de los perfiles de desorción, correspondientes a los carbones activados no comerciales procedentes del residuo plástico de PET y del carbón activado Q, antes y después de ser saturados con naftaleno (sat), cuando el disolvente empleado es ciclohexano.</i>	225

Figura 4.65	<i>Comparación de los perfiles de desorción correspondientes a los carbones activados no comerciales procedentes del residuo plástico de PET y del carbón activado Q, antes y después de ser saturados con naftaleno (sat) cuando el disolvente empleado es heptano.</i>	226
Figura 4.66	<i>Comparación de la temperatura de desorción de naftaleno en los distintos disolventes: heptano (Hp), ciclohexano (Cy), etanol (Etoh), metanol (Meoh) y agua (Ag), adsorbido en los diferentes carbones activados estudiados.</i>	226
Figura 4.67	<i>Isotermas de adsorción de etanol (Etoh), ciclohexano (Cy), y heptano (Hp), empleando como adsorbentes: A) P20, B) P39 y C) P50, en escala lineal (izquierda) y semilogarítmica (derecha).</i>	230
Figura 4.68	<i>Isotermas de adsorción empleando como adsorbentes los carbones activados: P20, P39 y P50, y como disolventes: A) etanol (Etoh), B) ciclohexano (Cy), y C) heptano (Hp), en escala lineal (izquierda) y semilogarítmica (derecha).</i>	231
Figura 4.69	<i>Isotermas de adsorción de N₂ a -196 °C de los carbones activados, BF y BQ, procedentes de residuos agrícolas.</i>	239
Figura 4.70	<i>Isotermas experimentales de adsorción de naftaleno: A) sin normalizar y B) normalizadas respecto a la superficie equivalente, obtenidas cuando se emplean como adsorbentes los carbones activados: BF -obtenido por activación física- y BQ -obtenido por activación química-.</i>	243
Figura 4.71	<i>Comparación de las isotermas de adsorción: A) de N₂ a -196 °C, B) de CO₂ a 0 °C, de los carbones activados CMAST y Q.</i>	245

Figura 4.72	<i>Comparación de las cantidades adsorbidas sin normalizar (A) y normalizadas respecto a la superficie específica (B), de la serie de carbones activados BF y BQ, procedentes del residuo agrícola (azul), del carbón activado mesoporoso CMAST (verde) y del carbón activado Q (naranja).</i>	247
Figura 4.73	<i>Comparación de los perfiles de desorción correspondientes al carbón activado comercial Q y al carbón mesoporoso CMAST antes y después de ser saturado con naftaleno (sat).</i>	249
Figura 4.74	<i>Unidad sodalita (izquierda). Estructura de la faujasita (derecha).</i>	250
Figura 4.75	<i>Estructura fundamental de la sepiolita.</i>	251
Figura 4.76	<i>Isotermas de adsorción de N₂ a -196 °C de los adsorbentes inorgánicos utilizados.</i>	252
Figura 4.77	<i>Isotermas de adsorción de CO₂ a 0 °C de los adsorbentes inorgánicos empleados.</i>	254
Figura 4.78	<i>Comparación de las capacidades de adsorción de naftaleno por unidad de masa de adsorbente (A), y normalizadas respecto a la superficie específica (B) de los adsorbentes inorgánicos: zeolitas (azul), sepiolita (verde) y alúmina activada (naranja).</i>	256
Figura 4.79	<i>Comparación de la capacidad de adsorción de naftaleno por unidad de masa de adsorbente (A), y normalizadas respecto al área superficial equivalente (B), cuando se emplean adsorbentes inorgánicos y el carbón activado no comercial procedente del residuo plástico de PET (P5).</i>	258
Figura A.I.1.	<i>Isotermas experimentales de adsorción de naftaleno en los carbones: A) Q, B) QS, C) QN20, y D) QN60, y los ajustes realizados a varios modelos teóricos.</i>	291

Figura A.I.2.	<i>Isotermas de adsorción de CO₂ a 0 °C de los carbones activados de la serie Q, antes y después (sat) de la adsorción de naftaleno.</i>	292
Figura A.I.3.	<i>Isotermas de adsorción de CO₂ a 0 °C de los carbones activados de la serie NC, antes y después (sat) de la adsorción de naftaleno.</i>	293
Figura A.I.4.	<i>Isotermas de adsorción de etanol, ciclohexano y heptano, empleando como adsorbentes: A) Q y B) QS, en escala lineal.</i>	293
Figura A.I.5.	<i>Isotermas de adsorción de etanol, ciclohexano y heptano, empleando como adsorbentes: A) QN20 y B) QN60, en escala lineal.</i>	294
Figura A.II.1.	<i>Comparación de las isotermas experimentales de adsorción de naftaleno de la serie PET, ajustadas al modelo de Langmuir (líneas sólidas azules) y al modelo Langmuir-Freundlich (líneas sólidas rojas).</i>	297

LISTA DE TABLAS

		<u>Página</u>
Tabla 1.1	<i>Valores de las relaciones de HAP como indicadores de procedencia</i>	8
Tabla 1.2	<i>Valores umbrales de emisiones a la atmósfera, al agua y al suelo, del naftaleno, antraceno y fluoranteno, y del conjunto de hidrocarburos aromáticos policíclicos catalogados como contaminantes prioritarios</i>	13
Tabla 1.3	<i>Emisiones totales al agua, directas e indirectas, de hidrocarburos aromáticos policíclicos por Estado miembro en Europa [EPER-Europa, 2009]</i>	15
Tabla 1.4	<i>Emisiones, directas e indirectas, totales al agua, de hidrocarburos aromáticos policíclicos, por Comunidades Autónomas (CCAA)</i>	17
Tabla 2.1	<i>Diferencias fundamentales entre la adsorción física y química</i>	24
Tabla 2.2	<i>Ejemplos de aplicación del carbón activado impregnado</i>	55
Tabla 3.1	<i>Evolución del consumo Europeo de PET, años 2003-2005, y estimación para los años 2010 y 2015 (valores expresados en Ktm) [ANEP, 2009]</i>	61
Tabla 3.2	<i>Grupos superficiales asignados a los picos XPS [Terzyk, 2001]</i>	83
Tabla 3.3	<i>Identificación de grupos funcionales oxigenados atendiendo a su descomposición por desorción térmica programada (DTP) [Otake, 1993; Zielke, 1996; Figueiredo, 1999]</i>	90
Tabla 3.4	<i>Dimensiones de los HAP estudiados</i>	91
Tabla 3.5	<i>Propiedades físicoquímicas de los HAP</i>	91

XIV

Tabla 3.6	<i>Nomenclatura usada para los carbones modificados por oxidación con reactivos y tratamiento térmico</i>	95
Tabla 4.1	<i>Parámetros texturales obtenidos tras aplicar el método DFT y BET a las isothermas de adsorción de N₂ a -196 °C de los carbones activados Q y QS</i>	105
Tabla 4.2	<i>Parámetros texturales del carbón activado de partida Q y del obtenido por oxidación (QS), aplicando el método DR a las isothermas de adsorción de CO₂ a 0 °C</i>	106
Tabla 4.3	<i>Análisis químico y valor del punto de carga cero (pH_{PZC}) del carbón original y del carbón oxidado</i>	107
Tabla 4.4	<i>Parámetros texturales obtenidos a partir de las isothermas de adsorción de nitrógeno a -196 °C de la serie de carbones activados obtenidos a partir de Q</i>	126
Tabla 4.5	<i>Parámetros texturales de los carbones activados oxidados con diferentes reactivos, obtenidos aplicando el método de DR a las isothermas de adsorción de CO₂ a 0 °C</i>	128
Tabla 4.6	<i>Parámetros texturales obtenidos a partir de las isothermas de adsorción de nitrógeno a -196 °C, de la serie de carbones activados obtenidos a partir del NC</i>	131
Tabla 4.7	<i>Parámetros texturales obtenidos a partir de las isothermas de adsorción de CO₂ a 0 °C, de la serie de carbones activados obtenidos a partir del NC</i>	131
Tabla 4.8	<i>Análisis químico y pH_{PZC} del carbón original Q y de los carbones obtenidos por oxidación: QS, QN20 y QN60</i>	135
Tabla 4.9	<i>Composición superficial de grupos funcionales oxigenados, determinada mediante XPS, de la serie Q</i>	136

Tabla 4.10	<i>Concentraciones de CO y CO₂ emitidas en los carbones estudiados, medidas durante la desorción a temperatura programada</i>	140
Tabla 4.11	<i>Análisis químico y pH_{PZC} del carbón original NC y de los carbones obtenidos por tratamiento térmico, NC450 y NC850</i>	141
Tabla 4.12	<i>Composición superficial de grupos funcionales oxigenados, determinada mediante XPS, de la serie NC</i>	142
Tabla 4.13	<i>Ajuste de los datos experimentales de las isothermas de adsorción de equilibrio de naftaleno a distintos modelos teóricos, en los carbones de la serie Q</i>	150
Tabla 4.14	<i>Ajuste de los datos experimentales de las isothermas de adsorción de equilibrio de naftaleno, empleando la serie de carbones activados NC</i>	154
Tabla 4.15	<i>Parámetros texturales de los carbones de la serie Q y la serie NC después (sat) de la adsorción de naftaleno, aplicando el método DR a las isothermas de CO₂ a 0 °C</i>	163
Tabla 4.16	<i>Parámetros cinéticos de los modelos de pseudo-primer orden, pseudo-segundo orden y Elovich</i>	171
Tabla 4.17	<i>Comparación de las capacidades experimentales de adsorción q_e (mg g⁻¹) con las obtenidas teóricamente</i>	172
Tabla 4.18	<i>Parámetros obtenidos del ajuste de las isothermas de adsorción de equilibrio al modelo de Langmuir y al de Freundlich (etanol = Etoh, ciclohexano = Cy, heptano = Hp)</i>	178
Tabla 4.19	<i>Coeficientes de partición octanol-agua del naftaleno y de los disolventes empleados</i>	185
Tabla 4.20	<i>Parámetros calculados a partir del método DR aplicado a las isothermas de adsorción de vapores (etanol = Etoh, ciclohexano = Cy, heptano = Hp)</i>	188

Tabla 4.21	<i>Áreas superficiales accesibles para el benceno (Bz), heptano (Hp) y ciclohexano (Cy) calculadas por calorimetría de inmersión, y áreas superficiales calculadas aplicando el método BET a las isothermas de nitrógeno a -196 °C</i>	192
Tabla 4.22	<i>Parámetros texturales obtenidos a partir de las isothermas de adsorción de N₂ a -196 °C de la serie PET</i>	197
Tabla 4.23	<i>Ajuste de los datos experimentales de las isothermas de adsorción de equilibrio de naftaleno a distintos modelos teóricos</i>	205
Tabla 4.24	<i>Parámetros texturales obtenidos a partir de las isothermas de adsorción de N₂ a -196 °C en los carbones de la serie PET después de la adsorción de naftaleno (sat)</i>	208
Tabla 4.25	<i>Parámetros texturales obtenidos aplicando el método DFT y BET a las isothermas de adsorción de N₂ a -196 °C, de los tamices moleculares T4A y T5A</i>	212
Tabla 4.26	<i>Parámetros texturales de los tamices moleculares T4A y T5A y del carbón activado P5, obtenidos aplicando el método de DRS a las isothermas de adsorción de CO₂ a 0 °C</i>	213
Tabla 4.27	<i>Dimensiones críticas de los disolventes empleados [Webster, 1998] y del naftaleno [Sander, 1997]</i>	233
Tabla 4.28	<i>Análisis químico y elemental del residuo agrícola utilizado como precursor (vainas de alubias) y de los carbones activados preparados por activación física (BF) y química (BQ)</i>	238
Tabla 4.29	<i>Parámetros texturales de los carbones activados procedentes de los residuos agrícolas: BF -obtenido por activación física-, BQ -obtenido por activación química-, calculados tras la aplicación de los métodos BET y DR a las isothermas de adsorción de N₂ a -196 °C</i>	240

Tabla 4.30	<i>Cuantificación de los grupos oxigenados superficiales evaluados por el método de Boehm, y el valor del punto de carga cero (pH_{PZC}) de los carbones activados procedentes de residuos agrícolas</i>	241
Tabla 4.31	<i>Comparación de los parámetros texturales de los carbones activados: CMAST y Q, obtenidos a partir de las isothermas de adsorción de N_2 a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, y de las isothermas de adsorción de CO_2 a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$</i>	246
Tabla 4.32	<i>Parámetros texturales obtenidos tras aplicar el método DFT y BET a las isothermas de adsorción de N_2 a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ de los adsorbentes inorgánicos</i>	253
Tabla 4.33	<i>Parámetros texturales obtenidos a partir de las isothermas de adsorción de CO_2 a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, de los adsorbentes inorgánicos</i>	255
Tabla A.I.1	<i>Parámetros texturales obtenidos a partir de las isothermas de adsorción de N_2 a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ en los carbones activados después de la adsorción de naftaleno (sat)</i>	292
Tabla A.II.1	<i>Parámetros texturales de la serie PET obtenidos aplicando el método DR a las isothermas de adsorción de CO_2</i>	297
Tabla A.II.2	<i>Propiedades físicas de los disolventes empleados [Reid, 1986], solubilidad de naftaleno [IUPAC-NIST, 2009] y energía libre de Gibbs de disolución de naftaleno en los diferentes disolventes [Solomonov, 2008]</i>	298

LISTA DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

α	parámetro de la ecuación de la velocidad de Elovich. Velocidad inicial de adsorción
β'	parámetro de la ecuación de la velocidad de Elovich. Constante de desorción
β	factor de afinidad adsorbato-adsorbente
Δ	dispersión de la ecuación de Dubinin-Radushkevich-Stoeckli
ΔU_{inm}	energía de inmersión
ΔG_{sol}	energía libre de Gibbs de disolución
ΔH	entalpía de adsorción
ΔH_{inm}	entalpía de inmersión
ϕ	diámetro de poro
ε	constante dieléctrica
$\rho(p,w)$	densidad molar del adsorbato a la presión p en un poro de anchura w
$\rho(r)$	perfil de densidad
$\Omega_v[\rho(r)]$	función potencial
A	acenafteno
Ag	agua
ANEP	Asociación Nacional del Envase de PET
B	constante del modelo de difusión intraparticular
B_0	parámetro de la ecuación de Dubinin-Radushkevich-Stoeckli
BDDT	Brunauer-Deming-Deming-Teller
BET	Brunauer-Emmet-Teller
BNA	Bureau of National Affairs
Bz	benceno
C_0	concentración inicial del adsorbato
C_{BET}	parámetro de la ecuación BET

XX

C_e	concentración de equilibrio
C_t	concentración del adsorbato en el tiempo t
CAG	carbón activado granular
CAP	carbón activado en polvo
CCAA	Comunidades Autónomas
COP	contaminantes orgánicos persistentes
Cy	ciclohexano
DFT	teoría del funcional de la densidad
DR	Dubinin-Radushkevich
DRS	Dubinin-Radushkevich-Stoeckli
DSC	calorimetría diferencial de barrido
DTG	primera derivada de una curva termogravimétrica
DTP	desorción térmica programada
erf(z)	función error de la ecuación de Dubinin-Radushkevich-Stoeckli
eV	electrón voltio
E_0	energía característica de adsorción
E^0	potencial normal de oxidación
EPER-Europa	Registro Europeo de Emisiones Contaminantes
EPER-España	Registro Estatal de Emisiones Contaminantes
E-PRTR	Registro Europeo de Emisiones y Transferencia de Contaminantes
EtoH	etanol
f(w)	distribución de volúmenes de poro en función de la anchura de poro
F	fluoreno
GPE	energía gran potencial
$-h_{imm}$	entalpía específica de inmersión
H_1	distancia entre las dos paredes de un poro simple
HAP	hidrocarburos aromáticos policíclicos

Hp	heptano
HRTEM	microscopía electrónica de transmisión de alta resolución
IRTF	espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada
k_1	velocidad de pseudo-primer orden
k_2	velocidad de pseudo-segundo orden
K_F	parámetro de la ecuación de Freundlich
K_L	constante de equilibrio de la ecuación de Langmuir
k_0	constante relacionada con la entropía
K_{LF}	constante de la ecuación de Langmuir-Freundlich
K_{oc}	coeficiente de carbono orgánico
K_{ow}	coeficiente de partición octanol-agua
k_p	constante de velocidad de difusión intraparticular
L	tamaño medio de poro
M	masa del adsorbente
n_{LF}	parámetro de la ecuación de Langmuir-Freundlich
n_F	parámetro de la ecuación de Freundlich
n_m	gas adsorbido en la monocapa
$n(p)$	cantidad de gas adsorbido a la presión p
N	naftaleno
NDFT	teoría del funcional de la densidad no local
OMS	Organización Mundial de la Salud
p	presión
p°	presión de saturación del adsorbible puro a la temperatura de la medida
ppm	partes por millón (mg L^{-1})
p/p°	presión parcial
pH_{IEP}	punto isoelectrónico
pH_{PZC}	punto de carga cero

XXII

PAH	hidrocarburos aromáticos policíclicos
PCBs	bifenilos policlorados
PET	tereftalato de polietileno
q_e	cantidad de soluto adsorbido por unidad de masa de adsorbente en el equilibrio
q_t	cantidad de soluto adsorbido por unidad de masa de adsorbente en el tiempo t
q_m	cantidad de adsorbato máxima por unidad de masa de adsorbente
S	área superficial
SANS	dispersión de neutrones de bajo ángulo
SAXS	dispersión de rayos X de bajo ángulo
t	tiempo
T	temperatura
TG	termogravimetría
T_i	temperatura inicial de descomposición
T_f	temperatura final de descomposición
US-EPA	Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos
UE	Unión Europea
UV-VIS	ultravioleta-visible
V	volumen de disolución
$V_{\text{micro.}}$	volumen de microporos
$V_{\text{micro. estrechos}}$	volumen de microporos de diámetro: $\phi < 0,7$ nm
$V_{\text{micro. anchos}}$	volumen de microporos de diámetro: $0,7 < \phi < 2$ nm
$V_{\text{meso.}}$	volumen de mesoporos
V_{TOTAL}	volumen total de adsorbato adsorbido
VOCs	compuestos orgánicos volátiles
w_{max}	anchura mayor de poro
w_{min}	anchura menor de poro
W	volumen de adsorbato condensado en los microporos

W^*	volumen de adsorbato condensado en los microporos. Ecuación de Dubinin-Radushkevich-Stoeckli
W_0	volumen total de los microporos accesibles al adsorbato
X	presión relativa
XPS	espectroscopia fotoelectrónica de rayos X

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi agradecimiento a los Doctores, M^a Concepción Ovín Ania, José Bernardo Parra Soto y José Juan Pis Martínez, por llevar a cabo la dirección del presente trabajo y la corrección de la presente memoria.

Al Consejo Superior de Investigaciones Científicas (C.S.I.C.) por autorizar la realización de este trabajo en el Instituto Nacional del Carbón y al Director de este Centro, Carlos Gutiérrez Blanco.

A la UE por la financiación de los proyectos bajo los cuales fue posible la realización de este trabajo. Al programa de estancias libres “Marina Bueno”, que ha hecho posible la realización de una estancia en el Institute of Organic Chemistry de la Academia de Ciencias de Bulgaria (BAS). Quisiera agradecer a los Doctores, Narcislav Petrov, Temenuzhka Budinova, Boyko Tsyntsarski y Bilyana Petrova su hospitalidad y colaboración durante esta estancia.

A los Doctores Peter Carrott, Manuela Ribeiro Carrott, Paulo Mourão, de la Universidad de Évora, por la colaboración en la realización y discusión de las isothermas de adsorción de vapores. A la Doctora Teresa Álvarez Centeno, por el asesoramiento brindado en la calorimetría de inmersión. Al Doctor Francisco Rodríguez-Reinoso, de la Universidad de Alicante, por proporcionarme las muestras Takeda.

Al Doctor José Rubén García.

A todos aquellos que trabajan en el Instituto Nacional del Carbón que de alguna manera han hecho posible la realización de la presente memoria.

A mis compañeros y amigos.

A mi familia.

RESUMEN

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) constituyen un grupo de compuestos que presentan una amplia distribución en el medio ambiente, y que han sido catalogados como sustancias peligrosas por sus propiedades cancerígenas y mutagénicas. Debido a su baja biodegradabilidad, una de las técnicas más eficaces para su eliminación en fase acuosa es la adsorción en materiales de elevada área superficial, tales como los carbones activados. Si bien el tratamiento de aguas residuales con elevada carga contaminante constituye una de las principales áreas de expansión en la utilización de carbones activados, aún se desconocen muchos aspectos en procesos de adsorción de moléculas complejas -tales como los HAP-, relacionados con las propiedades de estos adsorbentes y su capacidad de eliminación de contaminantes. Esta información podría ser de gran utilidad para posteriores aplicaciones de estos materiales en procesos de depuración de aguas residuales.

En el presente trabajo se ha evaluado la eficacia de los métodos de adsorción sobre carbones activados para la eliminación de HAP presentes en agua. Para tal fin, se ha realizado un análisis exhaustivo de las características, tanto químicas como texturales, de los carbones activados antes y después de la adsorción de estos compuestos, con vistas a elucidar los distintos factores que se ven implicados en el proceso de adsorción. Asimismo, se han realizado diversos tratamientos de oxidación con diferentes agentes oxidantes, con objeto de investigar el papel de los grupos funcionales de los carbones.

Los resultados experimentales han puesto de manifiesto que en el proceso de adsorción de HAP, tanto las características del adsorbato, como del adsorbente son de gran importancia; las capacidades de adsorción no sólo dependen de las características texturales de los carbones activados sino también de sus propiedades químicas. Tanto la afinidad del contaminante orgánico por el medio en el que se encuentra disuelto, como el posible efecto competitivo del disolvente por los centros activos de adsorción, y la accesibilidad de los componentes de la disolución a la porosidad del carbón activado, son factores clave para entender el proceso global de adsorción.

ABSTRACT

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) constitute an important class of highly toxic environmental pollutants. As a consequence of their low biodegradability, adsorption on activated carbon is nowadays one of the most attractive techniques for the removal of PAH from wastewater. Despite having been the subject of plentiful studies in the literature, investigation of the rate and mechanisms of the adsorption process itself and the role of the characteristics of the adsorbent are still ambiguous and remain unclear.

In this work, the performance of carbon adsorbents as a media for polycyclic aromatic hydrocarbons removal has been studied. To attain this goal, an exhaustive analysis of the chemical and textural characteristics of the selected activated carbon was carried out, in order to throw some light on the forces involved in the adsorption process. Moreover, the role of the functionalities of activated carbons on the adsorption was explored by evaluating adsorbents with similar porosity and different surface chemistry.

The results confirmed that adsorption depended strongly on the pore-size distribution of the adsorbent, with micropores being the active sites for adsorption. However, the adsorption behaviour should not be exclusively linked to the porosity of the carbons, functionalization of the carbon surface strongly influenced the overall adsorption capacity of carbons. Adsorbents with a higher non-polar character have to be more efficient for PAH adsorption. This behaviour has been linked to the presence of dispersive interactions between the basal planes and the polyaromatic structure of the hydrocarbon. The interaction of the organic compound with the carbon sites is highly dependent on the solvent affinity for these active sites, as the competitive adsorption of the solvent becomes important. However, one must also take into account the dimensions of the molecules, and therefore the accessibility to the porosity of the adsorbents.

1. INTRODUCCIÓN

1.1. CONTAMINANTES PRIORITARIOS EN AGUA

El agua es un recurso natural escaso, indispensable para la vida humana y el desarrollo de muchas de las actividades económicas. Sin embargo, el crecimiento demográfico y el desarrollo económico de los últimos años han ocasionado un alarmante deterioro de los recursos hídricos disponibles. Al problema de la contaminación, que comenzó a hacerse notable ya a principios del siglo XIX, cabe añadir el problema de la escasez, aspecto éste que está adquiriendo proporciones alarmantes a causa del cambio climático y la creciente desertización que está sufriendo el planeta.

Las medidas legislativas que se han ido adoptando progresivamente para evitar la contaminación química o biológica del agua y los riesgos que se derivan de ella, han contribuido a paliar parcialmente esta situación. Sin embargo, la creciente demanda de agua y la aparición de nuevas sustancias contaminantes potencialmente peligrosas, dejan clara la necesidad de seguir investigando en todas aquellas áreas que puedan contribuir a proteger la salud humana, y mitigar el impacto medioambiental de la contaminación; con objeto de conseguir un uso sostenible del agua, atenuar los efectos de la sequía y el cambio climático, y reducir la contaminación de los recursos hídricos disponibles.

El concepto de contaminante prioritario se introdujo por primera vez en 1977 en el informe de la *Clean Water Act* de los EEUU elaborado por la BNA [BNA, 1986]. En ese documento se estableció un listado inicial de 129 sustancias químicas, consideradas como contaminantes prioritarios en agua. Ese listado se elaboró en función del conocimiento confirmado de la existencia de dichas sustancias en efluentes, el medio acuático y aguas de abastecimiento. Adicionalmente, se han incorporado los resultados de las evaluaciones de diferentes sustancias, como carcinógenos, mutagénicos,

teratogénicos, y se ha evaluado su capacidad de bioacumulación y persistencia.

La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (US-EPA), además de los contaminantes prioritarios convencionales y no convencionales, tiene un listado de 126 sustancias cuya prioridad varía según el tipo de compuesto [US-EPA, 2008]. Estas sustancias se pueden clasificar en los siguientes grupos: plaguicidas, bifenilos policlorados (PCBs), hidrocarburos alifáticos halogenados, hidrocarburos aromáticos monocíclicos, fenoles, hidrocarburos aromáticos policíclicos, metales, éteres halogenados, ésteres del ácido ftálico, nitrosaminas, y otros compuestos.

La Directiva 2000/60/CE de octubre de 2003 recoge los hidrocarburos aromáticos policíclicos en la lista de sustancias contaminantes prioritarias en aguas. En España, el RD 349/2003 establece los valores límite admisibles por exposiciones laborales a estos compuestos.

1.2. HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS

En los últimos cuarenta años se ha tomado una conciencia creciente de las amenazas a la salud humana y al medio ambiente que representa la liberación cada vez mayor de sustancias tóxicas. Especialmente en el caso de los contaminantes orgánicos persistentes (COP), por su elevada permanencia en el medio ambiente al ser resistentes a la degradación. Dentro de este grupo de contaminantes se encuentran los PCBs, las dioxinas y los hidrocarburos aromáticos policíclicos.

1.2.1. CARACTERÍSTICAS

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos, conocidos como HAP o PAH, por sus siglas en inglés, constituyen una familia ampliamente distribuida en el medio ambiente. Son compuestos orgánicos formados al menos por dos anillos fusionados de benceno, los cuales difieren en el

número y posición del anillo aromático. Se consideran compuestos orgánicos persistentes, porque pueden permanecer en el medio ambiente durante largos periodos de tiempo sin alterar sus propiedades tóxicas. Las propiedades *semivolátiles** de los HAP les otorgan gran movilidad, facilitando así su transporte a grandes distancias antes de depositarse. La combinación de dichas características resulta extremadamente peligrosa. Por ejemplo, su persistencia y movilidad hace que se les encuentre prácticamente en cualquier lugar del planeta, incluso donde no han sido utilizados.

Los HAP son compuestos no polares o muy débilmente polares, que tienen afinidad por las fases orgánicas hidrofóbicas, presentando una baja solubilidad en agua. A pesar de ser muy liposolubles tienden a bioconcentrarse; a medida que los organismos que se encuentran en la base de la cadena alimentaria consumen HAP, estas sustancias se absorben y se almacenan en el tejido graso. Como no se excretan con rapidez, el consumo continuo produce con el tiempo su bioacumulación.

A pesar de estar presentes en el medio ambiente en pequeñas concentraciones, los HAP presentan efectos muy nocivos para la salud, ya que se les considera agentes potencialmente carcinógenos, mutagénicos y teratogénicos. La Agencia de Protección al Ambiente de Estados Unidos (US-EPA), la Organización Mundial de la Salud (OMS) y la Unión Europea (UE), han declarado 16 de estos hidrocarburos aromáticos policíclicos como contaminantes prioritarios [NADAL, 2004]. Estos compuestos incluyen: naftaleno, acenafteno, acenaftileno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, criseno, benzo(a)antraceno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, indenol(1,2,3-c,d)pireno, benzo(g,h,i)perileno y dibenzo(a,h)antraceno (Figura 1.1).

**Semivolátiles: pueden presentarse en fase vapor o ser adsorbidos por las partículas atmosféricas.*

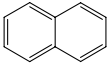
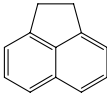
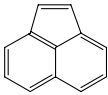
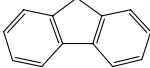
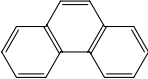
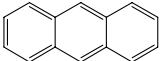
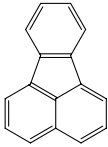
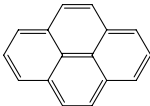
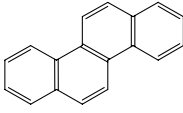
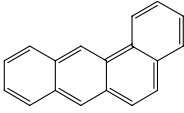
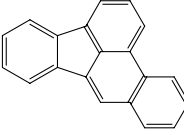
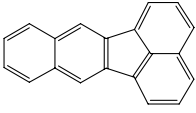
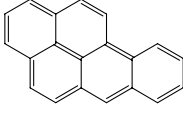
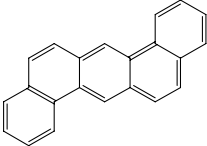
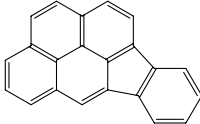
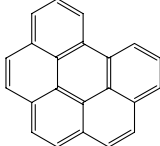
NAFTALENO	ACENAFTENO	ACENAFTILENO	FLUORENO
			
FENANTRENO	ANTRACENO	FLUORANTENO	PIRENO
			
CRISENO	BENZO(A)-ANTRACENO	BENZO(B)-FLUORANTENO	BENZO(K)-FLUORANTENO
			
BENZO(A)-PIRENO	DIBENZO(A,H)-ANTRACENO	INDENO(1,2,3-C,D)-PIRENO	BENZO(G,H,I)-PERILENO
			

Figura 1.1. Los 16 hidrocarburos aromáticos policíclicos considerados por la EPA, OMS y UE como contaminantes prioritarios.

1.2.2. FUENTE DE LOS HAP

El origen de los hidrocarburos aromáticos policíclicos en el medio ambiente es muy diverso, aunque básicamente se pueden diferenciar tres fuentes distintas [NEFF, 1979]:

- **Origen pirogénico**, procedente de la combustión incompleta de la materia orgánica, reciente o fósil, bien por causas naturales (incendios de bosques, erupciones volcánicas, etc.) o antropogénicas (utilización de combustibles fósiles, incineración de residuos, emisiones de vehículos,

procesos industriales de gasificación y licuefacción del carbón, craqueo del petróleo, etc.). Predominan los compuestos no alquilados sobre sus alquil homólogos.

- **Origen petrogénico**, producido por vertidos accidentales o intencionados de derivados del petróleo. Se caracterizan por ser mezclas complejas formadas por compuestos con cadenas alquílicas de hasta 5 ó 6 átomos de carbono, que predominan sobre sus homólogos no sustituidos.

- **Origen diagenético** de la materia orgánica sedimentaria, la cual puede sufrir una serie de procesos geoquímicos naturales, como son la descarboxilación, aromatización, desfuncionalización, etc., para convertirse en HAP de origen natural. Entre éstos se encuentran ciertos derivados del criseno y del piceno, así como el reteno y el perileno, aunque estos dos últimos también pueden tener un origen pirolítico.

Las emisiones de HAP como resultado de las actividades humanas se pueden dividir en fuentes de combustión estacionaria y fuentes de combustión móvil. Las principales fuentes fijas que emiten HAP son instalaciones de generación de calor y energía eléctrica, calefacción con carbón y madera, quemadores de gas, incineración de residuos orgánicos municipales e industriales, quemas intencionales e incendios forestales, y diversos procesos industriales (coquización, craqueo del petróleo, fundiciones, producción de asfaltos, etc.). Las fuentes móviles son aquellas en donde se queman combustibles fósiles utilizados en medios de transporte terrestre, marítimo y aéreo. La cantidad de HAP que se emite en cada proceso depende en gran medida de los materiales, de la tecnología y de las condiciones de combustión.

La distribución de los HAP en el medio está gobernada por criterios cinéticos y termodinámicos, y la naturaleza de la materia orgánica. Cada fuente imprime a los HAP una huella característica y por lo tanto es posible

identificar los procesos que los han generado. Sin embargo, existen dificultades al identificar sus orígenes debido a la posible coexistencia de varias fuentes [LAW, 1994] y a la reactividad química de los HAP (fotooxidación, oxidación), que pueden contribuir a modificar la distribución original de los hidrocarburos en las fuentes de emisión.

Existen una serie de indicadores aceptados internacionalmente, para identificar la procedencia de la contaminación por HAP. Entre ellos destacan las relaciones o cocientes entre algunos de estos compuestos, como fluoranteno/fluoranteno + pireno, fenantreno/antraceno, fluoranteno/pireno [MACIAS-ZAMORA, 1996; FERNÁNDEZ, 1999; PAGE, 1999]. En la Tabla 1.1 se presentan los valores típicos empleados para distinguir el posible origen de los HAP.

Tabla 1.1. *Valores de las relaciones de HAP como indicadores de procedencia*

Relaciones	Petrogénico	Pirogénico
Fluoranteno/ Fluoranteno + pireno	Valor $\leq 0,5$	Valor $> 0,5$
Fluoranteno/Pireno	Valor < 1	Valor > 1
Fenantreno/Antraceno	Valor ≥ 10	Valor < 10

La mayoría de los HAP que se encuentran en el agua son de origen pirogénico [BLUMER, 1976; SUES, 1976; HITES, 1977; NRC, 1985; WU, 2001]. En general, los HAP de origen petrogénico aparecen asociados a focos locales o puntuales, como refinerías o industrias petrolíferas, mientras que los de origen pirogénico se localizan en una escala geográfica más amplia.

1.2.3. FORMACIÓN DE HAP

La fuente más importante de HAP es la combustión incompleta de cualquier material orgánico que contenga carbono e hidrógeno [NEFF, 1979]. Los mecanismos de formación y emisión de los hidrocarburos aromáticos policíclicos se pueden clasificar en dos procesos: **pirólisis** y **pirosíntesis** [BJORSETH, 1985]. Los HAP pueden sintetizarse a partir de los hidrocarburos saturados bajo condiciones deficientes de oxígeno. Esto sucede a temperaturas que excedan aproximadamente los 500 °C, a las cuales se rompen los enlaces carbono-hidrógeno y carbono-carbono, para formar moléculas más pequeñas y radicales libres. Estos fragmentos o radicales son altamente reactivos y sólo existen como intermedios durante periodos muy breves de tiempo. Estos radicales sufren deshidrogenación y se combinan químicamente (pirosíntesis) para formar estructuras aromáticas de anillos que son resistentes a la degradación térmica. Los hidrocarburos con masas moleculares muy bajas, incluyendo el metano, pueden actuar como precursores para los compuestos aromáticos policíclicos. El proceso básico iniciado por el etano para la formación de este tipo de anillos por pirosíntesis, es el que da lugar a la formación de estructuras estables (Figura 1.2).

La tendencia de los hidrocarburos a formar HAP por pirosíntesis varía en el orden: aromáticos > cicloolefinas > olefinas > parafinas. Los compuestos insaturados son especialmente susceptibles a las reacciones de adición involucradas en la formación de HAP. A partir de alquenos de elevado peso molecular, presentes en los combustibles y en la materia vegetal, pueden formarse compuestos aromáticos policíclicos por un proceso de pirólisis, consistente en el craqueo de compuestos orgánicos para formar radicales y moléculas más pequeñas y menos estables.

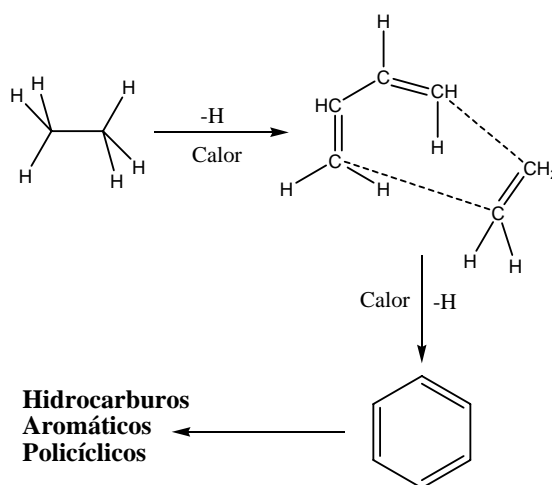


Figura 1.2. Pirosíntesis de HAP a partir de etano.

1.2.4. LOS HAP EN EL MEDIO AMBIENTE

Los HAP se encuentran distribuidos en todos los compartimentos ambientales (aire, suelos, aguas, sedimentos y tejidos biológicos) y en los alimentos (principalmente en carnes y pescados ahumados, cereales, azúcar y dulces, aceites, grasas, leche y derivados lácteos). La concentración de HAP no parece incrementarse a medida que se sube por una cadena trófica, en parte debido a la mayor capacidad metabólica de los depredadores superiores.

Las características físicas y químicas de los HAP determinan en gran medida su comportamiento en el medio ambiente. Propiedades tales como la solubilidad, la constante de la ley de Henry, el coeficiente de carbono orgánico (K_{oc}), o el coeficiente de partición octanol-agua (K_{ow}), proporcionan información sobre el medio mayoritario en el que tienden a estar presentes. Por ejemplo, el valor del coeficiente de carbono orgánico (K_{oc}), proporciona información sobre el potencial químico de estos compuestos para asociarse al carbono orgánico presente en suelos y sedimentos. El valor del coeficiente de partición octanol-agua se ha

relacionado con la bioacumulación en organismos acuáticos. La constante de la ley de Henry expresa la relación de la concentración química en aire y en agua en el equilibrio.

Los HAP están presentes en la atmósfera como vapores o adheridos a la superficie de pequeñas partículas sólidas o aerosoles, típicamente partículas de diámetro comprendido entre 0,1-3,0 μm . El tiempo de residencia en la atmósfera y la distancia de transporte dependen de la naturaleza del hidrocarburo, del tamaño de las partículas a las que está adherido, y de las condiciones climáticas; así, pueden permanecer en la atmósfera durante largos períodos de tiempo y recorrer largas distancias antes de ser transferidos a aguas superficiales o suelos, por depósito seco o húmedo [BUTLER, 1981].

En el depósito húmedo o lavado, los HAP se transfieren a la superficie terrestre en forma acuosa, ya sea incorporados en el agua de lluvia, la nieve o la niebla. Es por ello que las precipitaciones influyen fuertemente en la concentración y en la distribución de fases del aire [GARDNER, 1995]. El depósito por vía seca se produce a través de la transferencia directa por acción de la gravedad, del gas o de la partícula a la superficie de la tierra, a través de tres mecanismos distintos: difusión, impacto y sedimentación. Los depósitos dependen, además, de las características físicas y químicas de cada tipo de aerosol, de la forma, volumen y densidad de la partícula, así como de la velocidad del viento, y el peso molecular, polaridad y reactividad química del hidrocarburo.

La presencia de hidrocarburos aromáticos policíclicos en el agua se debe principalmente a varias causas: sedimentación atmosférica directa (tanto húmeda como seca), en las aguas de escorrentía (HAP antropogénicos o naturales), y emisiones de estos compuestos al agua [NEFF, 1979]. Aproximadamente dos tercios de los HAP de las aguas superficiales se

encuentran asociados a partículas orgánicas, y pueden ser eliminados por procesos simples de sedimentación, floculación y filtración. La fracción restante se corresponde a los HAP disueltos, y normalmente requiere una eliminación o una transformación específica [EPA, 1980]. También se han detectado HAP en las aguas subterráneas, tanto como resultado de una migración directa desde aguas superficiales, como a través de suelos contaminados [EHRlich, 1982; WILSON, 1985].

En suelos, la mayoría de los HAP están fuertemente adsorbidos a la materia orgánica, reduciendo su disponibilidad tanto para ser biodegradados, como para ser absorbidos por las plantas y lixiviados a los acuíferos. En condiciones ambientales de elevada salinidad y pH inferiores a 7, los HAP son liberados al agua, convirtiendo al sedimento en un foco emisor de HAP a largo plazo [CHUNLONG, 2003]. La desorción de los HAP de los sedimentos, ocurre a menudo en dos fases, una rápida, de horas a días, seguida de un proceso lento, de meses a años [JOHNSON, 2001].

1.2.5. PRESENCIA DE HAP EN AGUAS

La presencia de hidrocarburos aromáticos policíclicos en aguas de Europa se puede encontrar documentada en el Registro Europeo de Emisiones Contaminantes (EPER-Europa) [EPER-EUROPA, 2009], y en aguas de España en el correspondiente Registro Estatal de Emisiones Contaminantes (EPER-España) [EPER-ESPAÑA, 2009].

EPER constituyó el primer paso en el marco de la Convención de Aarhus, de 1998, sobre el derecho del público al acceso a la información ambiental y la participación del mismo en los procesos de toma de decisiones en temas medio ambientales, para el desarrollo a nivel europeo de Registros tipo PRTR (*Pollutant Release and Transfer Registers*). La firma y adopción del Protocolo PRTR en el marco del Convenio de Aarhus por la Comisión Europea y sus Estados Miembros, ha dado como resultado la

publicación del Reglamento (CE) 166/2006 para el establecimiento de un Registro Europeo de Emisiones y Transferencia de Contaminantes (registro E-PRTR), que ya está en vigor y sustituye al inventario EPER. Según la Decisión EPER, los Estados Miembros tienen que informar a la Comisión Europea, cada tres años, de las emisiones generadas al aire y al agua por los complejos industriales afectados por la Ley, según los requisitos de la Decisión EPER, y siempre que se superen los umbrales de notificación establecidos en la misma. Dichos umbrales para el caso de los hidrocarburos aromáticos policíclicos aparecen recogidos en la Tabla 1.2 [RD 508, 2007].

Tabla 1.2. *Valores umbrales de emisiones a la atmósfera, al agua y al suelo, del naftaleno, antraceno y fluoranteno, y del conjunto de hidrocarburos aromáticos policíclicos catalogados como contaminantes prioritarios*

Contaminantes/ sustancias	Valores umbrales de emisiones		
	Valor umbral de información pública de emisiones a la atmósfera (kg/año)	Valor umbral de información pública de emisiones al agua (kg/año)	Valor umbral de información pública de emisiones al suelo (kg/año)
Naftaleno	100	10	10
Antraceno	50	1	1
Fluoranteno	-	1	-
Hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP)	50	5	5

En la Figura 1.3 se muestran los porcentajes de las emisiones totales al agua, en Europa, de hidrocarburos aromáticos policíclicos, agrupadas por las diferentes actividades. Estos valores se corresponden con los que aparecen recogidos en el segundo informe del Registro Europeo de

Emisiones Contaminantes, correspondiente a los datos de emisiones de 2004, facilitado por los 25 Estados Miembros.

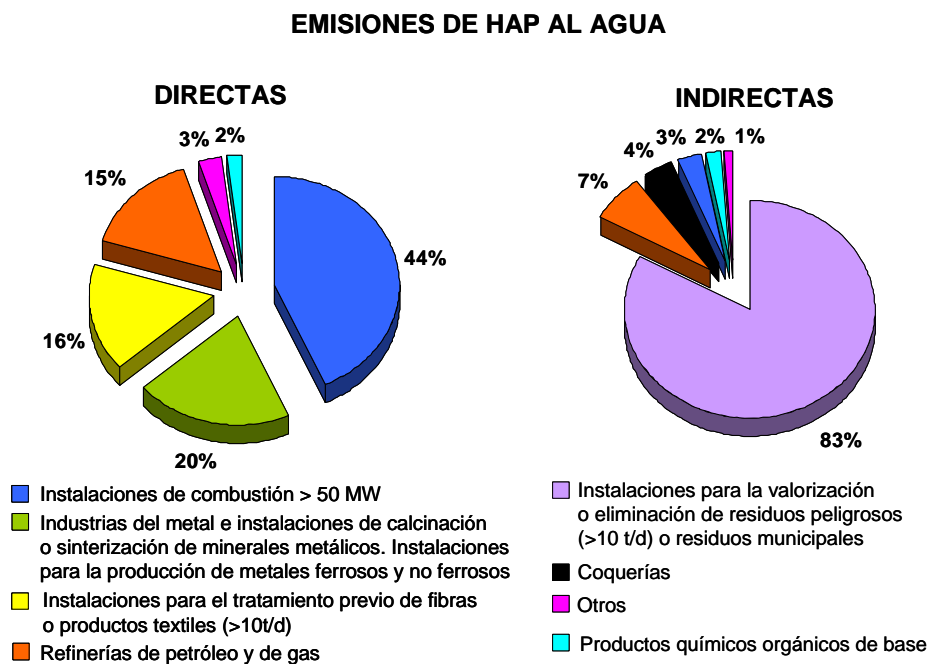


Figura 1.3. Emisiones totales de hidrocarburos aromáticos policíclicos, agrupadas por actividad. Datos relativos a los 25 Estados Miembros de la Unión Europea.

Cabe destacar que los mayores focos de contaminación por emisiones directas e indirectas tienen orígenes diferentes. Así, el 44 % de las emisiones directas procede de las instalaciones de combustión con una potencia térmica superior a 50 MW, mientras que el 83 % de las emisiones indirectas se atribuye a vertidos procedentes de instalaciones industriales que procesan residuos peligrosos para su valorización; entre estas actividades se incluyen la gestión de aceites usados con capacidad superior a diez toneladas por día, o las instalaciones de la incineración de residuos municipales con capacidad superior a tres toneladas por hora.

En la Tabla 1.3 se muestra la relación, en toneladas, de las emisiones de hidrocarburos aromáticos policíclicos, tanto de forma directa como de manera indirecta, al agua, recogidas en los 25 Estados Miembros de la Unión Europea, según datos de 2004.

Tabla 1.3. *Emisiones totales al agua, directas e indirectas, de hidrocarburos aromáticos policíclicos por Estado Miembro en Europa [EPER-EUROPA, 2009]*

Estados Miembro	Emisiones totales directas (toneladas)	Emisiones totales indirectas (toneladas)
Países Bajos	0,02	0,70
República Checa	0,02	0,98
Eslovaquia	0,10	-
Francia	0,20	-
Reino Unido	0,21	0,01
Alemania	0,35	1,48
Suecia	0,41	-
España	1,39	0,29
Portugal	3,38	0,13
Italia	3,45	-
Polonia	11,17	25,54

De los 25 Estados Miembros, únicamente 11 contribuyeron con emisiones de forma directa, y sólo 7 de ellos son los responsables de las emisiones indirectas al agua. Según los datos de 2004, el país que más hidrocarburos aromáticos policíclicos emitió, tanto de forma directa como indirecta, fue Polonia; siendo responsable del 54 % del total de las emisiones directas, y aproximadamente del 88 % de las emisiones indirectas. España, dentro de este ranking Europeo, ocupa el cuarto puesto como emisor directo,

con una contribución del 7 % de las emisiones totales y el quinto puesto como emisor indirecto.

El último dato público que se recoge en el Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes (EPER-España) es el correspondiente al año 2006. En este año, las instalaciones responsables de las emisiones de los hidrocarburos aromáticos policíclicos al agua, tanto de forma directa como indirecta (94 % del total de las emisiones correspondientes a las emisiones directas al agua, y 99 % en el caso de las emisiones indirectas), pertenecen a la categoría de actividades relacionadas con el consumo de disolventes orgánicos. Según la Ley 16/2002 de 1 de julio de prevención y control integrados de la contaminación, en su artículo 10.01 dice: “Instalaciones para el tratamiento de superficies de materiales, de objetos o productos con utilización de disolventes orgánicos, en particular para aprestarlos, estamparlos, revestirlos y desengrasarlos, impermeabilizarlos, pegarlos, enlazarlos, limpiarlos o impregnarlos, con una capacidad de consumo de más de 150 kg de disolvente por hora o más de 200 toneladas/año”.

El pequeño porcentaje restante del total de emisiones directas al agua (6 %) en 2006, se debió a las siguientes actividades industriales:

- Producción y transformación de metales (3 % emisiones totales). Dentro de esta categoría se incluyen aquellas instalaciones cuya actividad se corresponde a la producción de fundición o de aceros brutos (fusión primaria o secundaria), incluyendo las correspondientes instalaciones de fundición continua con una capacidad de más de 2,5 toneladas por hora.
- Instalaciones de combustión (1,5 % emisiones totales), concretamente refinerías de petróleo y gas.
- Gestión de residuos (1,5 % emisiones totales): instalaciones cuya actividad es la valorización de residuos peligrosos, incluida la gestión de

aceites usados, o para la eliminación de dichos residuos en lugares distintos de los vertederos.

El pequeño porcentaje restante (1 %) en el caso de las emisiones indirectas, se atribuyó al mismo tipo de instalaciones que en el caso de las emisiones directas.

En la Tabla 1.4 se recoge la relación, en toneladas, de las emisiones directas e indirectas de hidrocarburos aromáticos policíclicos en aguas, y las Comunidades Autónomas en las que estas emisiones fueron notificadas.

Tabla 1.4. *Emisiones, directas e indirectas, totales al agua, de hidrocarburos aromáticos policíclicos, por Comunidades Autónomas (CCAA)*

CCAA	Emisiones totales directas (toneladas)	Emisiones totales indirectas (toneladas)
Cataluña	3,740	8,220
Asturias	0,116	-
Valencia	0,081	-
Canarias	0,047	-
Galicia	-	0,035

De las 17 Comunidades Autónomas, solamente cinco sobrepasaron los umbrales de emisión directa o indirecta. La Comunidad Autónoma en la que se registró el mayor porcentaje total de emisiones fue Cataluña, siendo responsable del 93,9 % del total de las emisiones directas, y 99,6 % del total de las indirectas. En el caso del Principado de Asturias, las industrias responsables del 3 % del total de las emisiones directas al agua fueron instalaciones para la producción de acero.

1.3. PLANTEAMIENTO Y OBJETIVOS DEL TRABAJO

El presente trabajo se sitúa dentro de la problemática de la investigación en tecnologías para una gestión medioambiental sostenible. El objetivo es minimizar el impacto en el medio ambiente de la actividad industrial sobre los recursos hídricos, así como facilitar el cumplimiento de los compromisos medioambientales suscritos, mediante la legislación vigente. Esto exige integrar el medio ambiente en los procesos, mediante el desarrollo de técnicas de gestión más eficaces.

Con este trabajo se pretende la mejora y optimización del proceso de depuración de las aguas residuales de origen industrial, contaminadas con hidrocarburos aromáticos policíclicos. Se propone la utilización de carbones activados, como materiales adsorbentes para la descontaminación de los efluentes acuosos generados, como técnica complementaria a la tecnología actual, para cumplir los requisitos de calidad de las aguas residuales antes de su vertido.

Para ello, se ha abordado el estudio de la adsorción de hidrocarburos policíclicos aromáticos en carbones activados, desde un punto de vista fundamental, con objeto de estudiar los distintos factores que influyen en la capacidad de eliminación de estos compuestos. La efectividad de un carbón activado como material adsorbente de un determinado contaminante orgánico, así como las fuerzas involucradas en el proceso de adsorción, están estrechamente relacionadas con las características del contaminante (tamaño molecular, solubilidad, polaridad), así como las del propio material adsorbente (textura y química superficial).

Por todo ello, el *primer objetivo* planteado en este trabajo fue *la evaluación de la influencia de las distintas propiedades de los contaminantes orgánicos en el proceso de adsorción*. Con este propósito, en el Apartado 4.1 se evalúa la adsorción mediante carbones activados, de

tres hidrocarburos aromáticos policíclicos, que difieren entre sí en sus propiedades físicas y en el número de anillos o en la distribución de los mismos.

El *segundo objetivo del trabajo fue la evaluación de la naturaleza de las fuerzas responsables del proceso de adsorción en fase líquida, así como la influencia de la textura porosa y la química superficial de los carbones activados en el proceso de adsorción*. Con este propósito se modificaron la textura y la química superficial de los materiales de partida. La modificación de la química superficial, mediante la creación de grupos funcionales (oxidación en vía húmeda con agentes oxidantes), o a través de la eliminación o reducción de los mismos (tratamiento térmico), permitió investigar el papel que juegan estas funcionalidades en el proceso de adsorción de los hidrocarburos aromáticos policíclicos. Asimismo, se realizó un *estudio sobre la caracterización de los grupos funcionales formados o eliminados durante las modificaciones de la química superficial de los carbones activados*, con objeto de establecer una relación entre la capacidad de adsorción del carbón activado y sus funcionalidades. En el Apartado 4.2 se presentan los resultados obtenidos, poniéndose de manifiesto la importancia de la química superficial del carbón activado en el proceso de adsorción de un compuesto no polar, como los hidrocarburos aromáticos policíclicos estudiados.

Con el propósito de obtener una vinculación única y directa entre la capacidad de adsorción del carbón activado y sus características texturales, se planteó *la evaluación de la adsorción de los hidrocarburos aromáticos policíclicos con una serie de carbones activados con grado de activación creciente y que no presentan funcionalidades superficiales*. Los resultados correspondientes a la evaluación del papel del desarrollo textural del carbón activado en el proceso de adsorción, aparecen recogidos en el Apartado 4.3.

La adsorción en fase líquida es un proceso más complejo que en fase gas, en el que intervienen más factores que la naturaleza del adsorbente y del adsorbato, y que han de ser considerados a la hora de realizar la evaluación global de la adsorción de un contaminante orgánico; por ello, además del estudio de las características del adsorbente, se planteó como *siguiente objetivo la evaluación del papel desempeñado por el disolvente en el proceso de adsorción, en cuanto a la influencia de factores relacionados con la afinidad adsorbente-disolvente, las interacciones adsorbato-disolvente, etc.* En los diferentes apartados se describe el efecto del disolvente en el proceso global de retención de naftaleno.

Finalmente, el *último objetivo* planteado fue el de *obtener una visión comparativa de la capacidad de adsorción de hidrocarburos aromáticos policíclicos mostrada por carbones activados de distinta procedencia y otros adsorbentes no carbonosos*. En el Apartado 4.4 se pone de manifiesto la gran capacidad de adsorción que presentan los carbones activados, frente a la que ofrecen diversos adsorbentes inorgánicos.

El **OBJETIVO GENERAL** del presente trabajo ha sido *la evaluación del proceso de adsorción de hidrocarburos aromáticos policíclicos presentes en agua, mediante carbones activados, desde un punto de vista fundamental*.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1. ADSORCIÓN EN FASE LÍQUIDA

2.1.1. FUNDAMENTOS DE LA ADSORCIÓN EN FASE LÍQUIDA

La IUPAC define la adsorción como el enriquecimiento, en uno o más componentes, de la región entre dos fases, conocida como interfase o superficie interfacial [IUPAC, 1997]. El compuesto que se concentra en la superficie se denomina adsorbato, mientras que la fase en la que se produce la acumulación se denomina adsorbente. Este proceso puede tener lugar en una interfase gas-sólido o líquido-sólido.

El fenómeno de la adsorción surge como resultado de la presencia de fuerzas moleculares en la superficie de los sólidos. Así, cuando un sólido se pone en contacto con un gas o un líquido, se produce una interacción con la superficie del mismo que tiende a compensar estas fuerzas residuales mediante la atracción y retención sobre su superficie de las moléculas del gas o del líquido. Como resultado se observa una mayor concentración del gas o del líquido en la superficie del sólido que en el seno de la fase gaseosa o líquida. La fase fluida (i.e., disolución o mezcla de gases) puede estar constituida por más de un componente.

Las fuerzas intermoleculares implicadas en el proceso de adsorción son de la misma naturaleza que las fuerzas existentes en el seno de un líquido o de un sólido. En el interior de una fase, las fuerzas que mantienen unidas las diferentes partes de la misma se encuentran compensadas en todas direcciones, excepto en la superficie, donde aparece una fuerza atractiva neta, normal a la superficie. Esta fuerza es responsable del acercamiento de las moléculas del adsorbible, produciéndose el fenómeno de la adsorción. La energía de adsorción determina el tiempo que permanecen en la superficie del adsorbente las distintas especies.

La adsorción se puede clasificar en **adsorción física** (o fisisorción) y **adsorción química** (o quimisorción), en función del tipo de interacciones que intervienen en el proceso, si bien la línea de división entre ambas no está siempre muy clara. En la adsorción física, las moléculas del adsorbato se mantienen unidas a la superficie del sólido por medio de fuerzas intermoleculares relativamente débiles de tipo van der Waals. En la quimisorción, se produce una reacción química en la superficie del sólido, y el adsorbato se mantiene unido a la misma a través de enlaces químicos fuertes. La Tabla 2.1 resume las principales diferencias entre sendos tipos de adsorción [RUTHVEN, 1984].

Tabla 2.1. *Diferencias fundamentales entre la adsorción física y química*

Adsorción Física	Adsorción Química
Fenómeno no específico	Fenómeno específico
Monocapa o multicapa	Monocapa
Bajo calor de adsorción (2 ó 3 veces el calor latente de vaporización)	Alto calor de adsorción (del orden del calor de una reacción química)
Significativa a temperaturas relativamente bajas	Posible en un amplio intervalo de temperaturas
No activada	Activada
Reversible	Irreversible
No hay transferencia de electrones pero puede producirse la polarización del adsorbato	Hay transferencia de electrones con formación de enlace entre el adsorbato y el adsorbente

Aunque esta clasificación está ampliamente aceptada, en la práctica existen muchos tipos de “adsorción” intermedia que no se incluyen en ninguno de los dos descritos anteriormente [MOLINA-SABIO, 1985]. En concreto, la mayor parte de los fenómenos de adsorción en los que están

involucradas moléculas orgánicas, se producen como resultado de interacciones específicas entre elementos estructurales identificables del adsorbato y del adsorbente. Este tipo de interacciones se conocen en la bibliografía como adsorción específica [MATTSON, 1969; IRWIN 1981], en contraste con la adsorción puramente física. Como ejemplo de adsorción específica se puede citar la adsorción de compuestos aromáticos con grupos nitro o hidroxilo (fenoles, nitrofenoles, nitrobencenos), sobre carbón activo.

En fase líquida, las fuerzas de interacción no son sólo adsorbente-adsorbato, como ocurre en el caso de la adsorción gas-sólido, sino que también se ven implicadas fuerzas de interacción adsorbato-disolvente, adsorbente-disolvente y adsorbato-adsorbato. Este hecho motiva que la afinidad de un compuesto por un adsorbente determinado dependa también del disolvente en que se encuentra disuelto.

Los mecanismos de adsorción en fase líquida pueden verse favorecidos o impedidos a causa de una gran variedad de factores. De entre ellos destacan por su importancia los siguientes:

- ***Superficie específica del adsorbente.*** La adsorción es un fenómeno superficial, por lo que cuanto mayor sea la superficie del adsorbente, mayor será su capacidad de retención del adsorbato. Por ello, los adsorbentes que se emplean mayoritariamente son sólidos porosos con un gran desarrollo superficial, tales como los carbones activados.

- ***Naturaleza del adsorbente.*** Es evidente que las propiedades químicas superficiales del adsorbente, así como sus características estructurales y texturales van a ser determinantes en la retención de un determinado adsorbato. No sólo en la selectividad y capacidad máxima de adsorción (la naturaleza química de la superficie) sino también en la velocidad de adsorción (superficie específica, distribución de volumen de poros y tamaño de partículas) [WALKER, 1988].

- **Naturaleza del adsorbato.** Factores como la solubilidad del adsorbato, su estructura química, o su naturaleza iónica son parámetros a tener en cuenta en el proceso de adsorción. Así, cuanto mayor sea la solubilidad del mismo, menor será el grado de adsorción (regla de Lundelius) [LUNDELIUS, 1920]. La presencia de grupos funcionales es también de gran importancia ya que pueden interaccionar con otros grupos polares del adsorbente dando lugar a una adsorción específica. Por otro lado, la carga superficial asociada a algunos adsorbentes (i.e., carbones activados, zeolitas) puede asimismo determinar la capacidad de retención en función del grado de ionización del adsorbato [BEAN, 1964].

- **pH de la disolución.** El pH de la fase líquida, afecta tanto al sólido adsorbente como al adsorbato. Por una parte, los iones hidroxonio e hidronio se adsorben fuertemente sobre algunos adsorbentes, estableciéndose una competencia con la retención del adsorbato. Por otra, tal como se ha comentado en el punto anterior, el pH determina también el grado de disociación del adsorbato, de manera que se puede aumentar la solubilidad en la fase líquida (especies en forma iónica) o su retención en la fase sólida (forma neutra).

- **Naturaleza del disolvente.** Se pueden distinguir dos aspectos diferentes: la naturaleza química del disolvente, la cual influye en las interacciones con el adsorbente y con el adsorbato (es decir, en la afinidad del adsorbato por la fase sólida); y el efecto que la tensión superficial del disolvente tiene sobre la extensión del contacto entre el sólido y la disolución.

- **Temperatura.** La adsorción es un fenómeno exotérmico, por lo que un aumento en la temperatura da lugar a un descenso en la capacidad de adsorción. Sin embargo, las entalpías de adsorción suelen ser muy bajas, con lo que las variaciones con la temperatura no son muy significativas.

- **Competencia entre adsorbatos:** es de gran importancia cuando se trabaja con mezclas multicomponentes. Esta competencia no sólo afecta a la capacidad de adsorción, sino también a la velocidad de difusión dentro de las partículas de adsorbente. De forma general, el compuesto con mayor capacidad de retención cuando es el único adsorbato, es también el que se adsorbe con preferencia en una mezcla binaria equimolecular de dos adsorbatos.

2.1.2. CINÉTICA DE ADSORCIÓN

Debido al carácter superficial de la adsorción, los adsorbentes utilizados en la práctica son sólidos porosos que poseen un elevado desarrollo superficial. Este hecho motiva que en el proceso global de adsorción intervengan diversas etapas además de la adsorción superficial propiamente dicha. En un proceso de adsorción de un soluto disuelto en fase líquida, se pueden distinguir las siguientes etapas consecutivas (Figura 2.1):

- Transporte externo de las moléculas de adsorbible desde el seno de la disolución hasta la superficie externa de las partículas de adsorbente.
- Difusión intraparticular, desde la superficie externa del adsorbente hasta los centros activos de adsorción.
- Adsorción de las moléculas sobre la superficie de los poros internos del adsorbente (*etapa de adsorción*).

Desde el punto de vista cinético, la etapa de adsorción es la más rápida de todas, de hecho se considera que se alcanza el equilibrio de forma instantánea, de modo que la cantidad de soluto adsorbido sobre la superficie del poro se considera en equilibrio con la concentración del soluto en disolución. En estas condiciones, el transporte externo y/o la difusión

intraparticular serán los factores limitantes que condicionarán la velocidad global del proceso de adsorción.

El transporte por el interior de las partículas es tratado generalmente como un proceso de difusión. Hay que destacar la existencia de dos mecanismos de difusión del adsorbato por el interior de los poros:

- Difusión molecular ordinaria a través del fluido que llena los poros de las partículas, denominada difusión de poro.
- Difusión superficial, migración de las moléculas, previamente adsorbidas, a lo largo de las paredes del poro sin producirse una desorción completa.

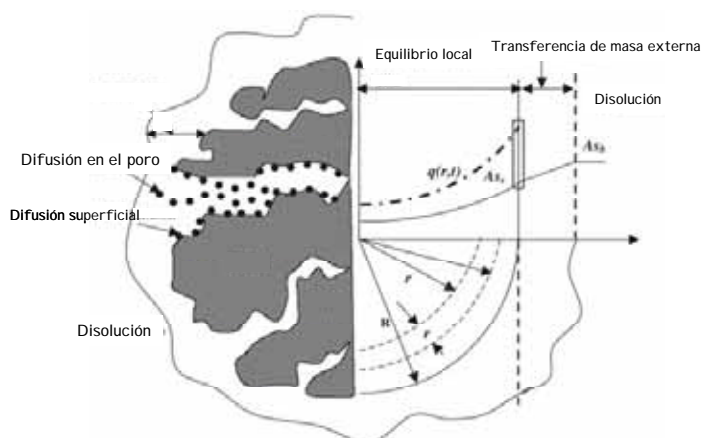


Figura 2.1. *Etapas de adsorción desde un punto de vista cinético.*

La diferencia esencial entre las etapas de difusión de poro y difusión superficial es que están separadas por la etapa de adsorción propiamente dicha y por tanto ocurren en fases diferentes.

Modelos cinéticos

En la bibliografía existen numerosos modelos ampliamente utilizados para analizar la cinética de los procesos de adsorción, muchos de

los cuales destacan por su sencillez en la aplicación y su fácil interpretación. A continuación se hace una breve descripción de los que han sido empleados en este trabajo para realizar los estudios cinéticos.

- Modelo de pseudo-primer orden

Este modelo considera que la fuerza impulsora es la diferencia entre la concentración del soluto adsorbido en el equilibrio y la concentración del soluto adsorbido a un tiempo determinado, de modo que la velocidad de adsorción viene determinada por la siguiente ecuación [LAGERGREN, 1898]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad [2.5]$$

donde k_1 (min^{-1}) es la velocidad de pseudo-primer orden, q_e y q_t (mg g^{-1}) se corresponden con la cantidad de soluto adsorbido en el equilibrio y en tiempo t , respectivamente. Integrando la Eq. (2.5) entre las condiciones límites $q_t = 0$ cuando $t = 0$ y $q_t = q_t$ cuando $t = t$, se obtiene la ecuación (2.6):

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad [2.6]$$

De esta forma, representando los valores de $\ln(q_e - q_t)$ frente a t , a partir de la pendiente y la ordenada, se puede obtener el valor de la constante de la velocidad del proceso de adsorción k_1 y la concentración del soluto en el equilibrio (q_e).

- Modelo de pseudo-segundo orden

De forma parecida al caso anterior, la velocidad total de adsorción en el modelo cinético de pseudo-segundo orden es proporcional a la fuerza impulsora, pero en este caso, al cuadrado de la misma. Así, una cinética de pseudo segundo orden puede expresarse según la ecuación [VINOD, 2003]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad [2.7]$$

donde k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) es la constante de velocidad de pseudo-segundo orden. Integrando la Eq. (2.7) entre las condiciones límites $q_t = 0$ cuando $t = 0$ y $q_t = q_t$ en el instante $t = t$ se obtiene la ecuación:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad [2.8]$$

Si se representa t/q_t frente a t se puede obtener, a partir de la pendiente y de la ordenada en el origen, los valores de q_e y k_2 , respectivamente.

- *Modelo de Elovich*

Se utiliza generalmente para determinar cinéticas de quimisorción de gases sobre sólidos, aunque también es adecuado para describir la cinética de adsorción de contaminantes en disoluciones acuosas. La ecuación de Elovich generalmente se expresa como [LOW, 1960]:

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta' q_t) \quad [2.9]$$

La forma simplificada de esta ecuación [CHIEN, 1980], asumiendo $\alpha\beta't \gg 1$ y aplicando las condiciones $q_t = 0$ cuando $t = 0$, y $q_t = q_t$ cuando $t = t$, se puede expresar como:

$$q_t = \frac{1}{\beta'} \ln(\alpha\beta') + \frac{1}{\beta'} \ln t \quad [2.10]$$

donde α y β' son los parámetros de la ecuación de velocidad de Elovich; α ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) es la velocidad inicial de adsorción y β' (g mg^{-1}) es la constante de desorción, la cual se relaciona con el número de centros activos

de adsorción disponibles. Ambos parámetros se pueden obtener por regresión lineal de la representación gráfica de q_t en función del tiempo.

- ***Modelo de difusión intraparticular***

El modelo de difusión intraparticular desarrollado por Weber y Morris [WEBER, 1963] puede ser utilizado como una primera aproximación para describir el proceso de adsorción en carbones activados granulares. Esta ecuación puede escribirse de la forma:

$$q_t = k_p t^{1/2} + B \quad [2.11]$$

donde k_p ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$) es la constante de velocidad de difusión intraparticular y B (mg g^{-1}) es una constante que da una idea sobre el espesor de la *película líquida* (“*boundary layer*”) que rodea al adsorbente.

2.1.3. EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN

Durante el proceso de adsorción se produce una acumulación del soluto en la superficie sólida, que va acompañado de una disminución de la concentración del mismo en el seno de la disolución. La velocidad de adsorción aumenta a medida que lo hace la diferencia de concentraciones entre ambas fases. Llegará, por tanto, un momento en que ambas velocidades se igualen, y ya no se produzca más acumulación en la superficie del sólido. Cuando llega este momento, se dice que se ha alcanzado el equilibrio de adsorción. Se trata, pues, de un equilibrio dinámico que es característico de cada sistema adsorbente/disolución. Las cantidades adsorbidas aumentan generalmente con las concentraciones en la fase líquida, y la distribución de adsorbato entre ambas fases representa el equilibrio de adsorción. Generalmente, éste se suele representar como la cantidad de soluto adsorbido por unidad de peso del adsorbente en función de la concentración de soluto en la disolución. Las representaciones de estas distribuciones cuando son

realizadas a temperatura constante reciben el nombre de isothermas de adsorción.

Tipos de isothermas de adsorción

Las isothermas de adsorción presentan diversas formas, dependiendo del sistema que se trate, proporcionando una información cualitativa sobre el proceso de adsorción y de la extensión de la superficie cubierta por el adsorbato. La clasificación más aceptada de las isothermas de adsorción en fase líquida es la propuesta por Giles y Smith [GILES, 1960], que las divide en cuatro clases en función de la forma del tramo inicial de las mismas, y en varios subgrupos dependiendo del tramo final (Figura 2.2). Los tipos que se distinguen son los siguientes:

- ***Isothermas tipo S***: son cóncavas respecto al eje de ordenadas, por lo que la adsorción se ve favorecida a medida que aumenta la concentración de la fase líquida. Este hecho es debido a asociaciones colaterales entre las moléculas adsorbidas (*adsorción cooperativa*) [WEST, 1952]. Se produce este tipo de isothermas cuando existe una moderada atracción intermolecular entre el adsorbato y el adsorbente, y se produce una fuerte competencia por los centros de adsorción con las moléculas de disolvente o de otros adsorbatos. A modo de ejemplo se puede citar la adsorción de fenoles sobre alúminas.

- ***Isothermas tipo L*** (o tipo Langmuir): Son cóncavas respecto al eje de abscisas, por lo que a medida que aumenta la concentración en la fase líquida, la cantidad adsorbida aumenta más lentamente. Este tipo de isothermas se presentan cuando existe fuerte atracción intermolecular entre las moléculas de adsorbato. La adsorción de muchos derivados fenólicos en disolución acuosa sobre carbón activado presenta este tipo de isothermas.

- **Isotermas tipo H** (o de alta afinidad): son un caso especial de las de tipo L; el soluto tiene tanta afinidad hacia la fase sólida que en disoluciones diluidas se encuentra totalmente adsorbido, o prácticamente no se detecta en disolución. La parte inicial de la isoterma es vertical, y se presenta en la adsorción de micelas iónicas o moléculas poliméricas, aunque a veces se trata de iones simples que se intercambian con otros de mucha menor afinidad por el adsorbente. Un ejemplo lo constituye la retención de pigmentos sulfonados sobre alúminas.

- **Isotermas tipo C** (o de partición constante): presentan una forma lineal hasta alcanzar la capacidad máxima de adsorción, donde se produce un cambio brusco a un tramo horizontal. Este tipo de adsorción indica que el adsorbato presenta mayor afinidad por el adsorbente que por el disolvente. La forma lineal de la isoterma indica que el soluto penetra en zonas inaccesibles al disolvente. Un ejemplo lo constituye la adsorción de fenoles en disolución acuosa sobre polipéptidos sintéticos.

La segunda clasificación en subgrupos hace referencia al mecanismo de adsorción. Las curvas del *subgrupo 1* representan sistemas en los que la monocapa no ha sido completada. En el *subgrupo 2* y siguientes, se puede identificar una meseta de adsorción, que se corresponde con el llenado de la monocapa. El aumento posterior representa el desarrollo de la segunda capa, la cual se completa en el subgrupo 4. En el *subgrupo mx*, se alcanza un punto en el cual las interacciones tipo van der Waals adsorbato-adsorbato sobrepasan las interacciones de tipo adsorbato-adsorbente, de manera que parte del adsorbato retenido se desorbe de la superficie.

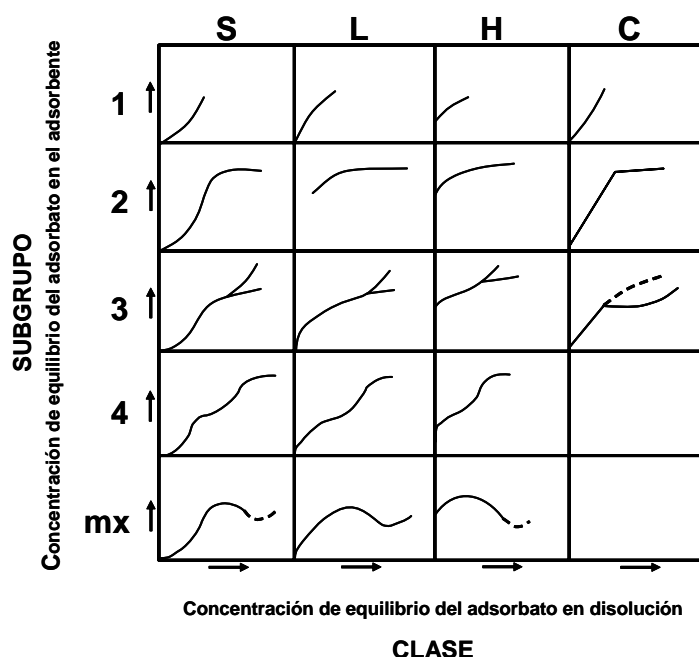


Figura 2.2. Clasificación de Giles de las isothermas de adsorción en disolución.

Modelos teóricos de equilibrio de adsorción de un solo componente

Existen diversos modelos para la descripción de las isothermas de adsorción, que difieren entre sí en las hipótesis de partida y en el número de parámetros característicos de cada uno de ellos. Los modelos más empleados en estudios de adsorción en sistemas sólido-líquido de un solo componente, se basan tanto en modelos termodinámicos como semiempíricos. Los primeros están obtenidos a partir de modelos teóricos de adsorción en función de las propiedades termodinámicas del adsorbente y la fase fluida; los semiempíricos son el resultado de un ajuste de datos experimentales a determinadas funciones, si bien en ocasiones pueden presentar una base termodinámica. A continuación se detallan los modelos más comúnmente empleados que han sido utilizados para el ajuste y la interpretación de los datos experimentales en este trabajo.

- **Isoterma de Langmuir** [LANGMUIR, 1918]: es un modelo termodinámico que se basa en las siguientes suposiciones: a) la adsorción máxima corresponde a una monocapa saturada de moléculas de soluto sobre la superficie del adsorbente, b) la energía de activación es constante, c) no existe migración de adsorbato sobre la superficie del adsorbente. La expresión matemática que adopta este modelo es la siguiente:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad [2.12]$$

donde q_e es la cantidad de soluto adsorbido por unidad de masa de adsorbente en equilibrio con una disolución de concentración C_e , q_m es la cantidad de adsorbato por unidad de masa de adsorbente que forma una monocapa, y K_L es una constante de equilibrio que varía con la temperatura según la ecuación de van't Hoff:

$$K_L = k_0 \exp\left(\frac{-\Delta H}{RT}\right) \quad [2.13]$$

en la que k_0 es una constante relacionada con la entropía, ΔH es la entalpía de adsorción, R la constante universal de los gases y T la temperatura.

- **Isoterma de Freundlich** [FREUNDLICH, 1926]: Es un modelo empírico que se desarrolló originalmente para tener en cuenta el hecho de que la superficie no fuera homogénea, como suponía la ecuación de Langmuir. La ecuación supone que al aumentar la energía libre de adsorción el número de centros de adsorción disminuye exponencialmente, y que no se desprecia la fuerza de interacción entre las moléculas de adsorbato [MONTGOMERY, 1985]. Estas suposiciones conducen a la siguiente expresión:

$$q_e = K_F C_e^{1/n_F} \quad [2.14]$$

donde K_F y n_F son parámetros característicos del sistema y se obtienen fácilmente de la regresión lineal del $\ln(q_e)$ frente a $\ln(C_e)$; donde q_e es la cantidad adsorbida en la superficie del sólido y C_e es la concentración en la fase líquida.

Es la primera isoterma que se aplicó con buenos resultados en sistemas sólido-líquido y es recomendable, por su sencillez, en modelos cinéticos. Sin embargo, la base para las suposiciones originales de la ecuación no son totalmente válidas [MONTGOMERY, 1985], por lo que esta ecuación es usada únicamente como isoterma empírica para ajustar datos experimentales. Además, esta ecuación predice adsorción infinita cuando la concentración aumenta, y no siempre cumple la ley de Henry si se extrapola hasta zonas próximas a cero.

- **Isoterma Langmuir-Freundlich.** Reconociendo el problema del aumento continuado en la cantidad adsorbida con el aumento de la concentración, como sucede en la ecuación de Freundlich, se propone una ecuación similar en forma a la de Freundlich pero que incorpora un límite finito cuando la concentración es suficientemente alta. El fundamento teórico de esta nueva ecuación fue formulado por Sips [SIPS, 1948; SIPS, 1950], Crickmore y Wojciechowski [CRICKMORE, 1977] y Bering y Serpinsky [BERING, 1974]. La expresión que adopta es la siguiente:

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{(K_{LF} C_e)^{n_{LF}}}{1 + (K_{LF} C_e)^{n_{LF}}} \quad [2.15]$$

donde q_e es la cantidad adsorbida de soluto por unidad de masa del adsorbente, q_m es la adsorción máxima por unidad de masa del adsorbente, C_e es la concentración en fase líquida, K_{LF} es una constante del tipo de la

ecuación de Langmuir, definida por la ecuación de van't Hoff, y el término exponencial n_{LF} representa la heterogeneidad del sistema. Esta ecuación en la forma se asemeja a la de Langmuir, siendo la diferencia entre ambas el parámetro adicional " n_{LF} ". La heterogeneidad del sistema puede provenir tanto del sólido como del adsorbato o bien de una combinación de ambos.

2.2. CARBÓN ACTIVADO

2.2.1. GENERALIDADES

La IUPAC [FITZER, 1995] define al carbón activado como un material carbonoso poroso; un carbonizado que se ha sometido a reacción con gases, a veces con la adición de productos químicos, como el ZnCl_2 , durante (o después de) el proceso de carbonización con el objeto de aumentar su porosidad.

En términos generales el carbón activado puede considerarse como una disposición irregular de microcristales bidimensionales dispuestos en planos paralelos. Esta estructura microcristalina empieza a formarse durante el proceso de carbonización. Cada microcristal está formado por planos cristalinos de átomos de carbono agrupados en anillos hexagonales aromáticos condensados, similares a los de los anillos aromáticos, constituyendo una estructura formada por entre 5 y 15 capas de planos aromáticos, también llamados planos basales o capas grafénicas. Dicha estructura difiere de la del grafito en varios aspectos: uno de ellos es el espacio interlaminar o distancia entre planos cristalinos (planos basales), el cual es 0,335 nm en el caso del grafito y del orden de 0,34 - 0,35 nm para el carbón activado. Otra de las diferencias es la orientación de las capas grafénicas, siendo más desordenada en el caso del carbón activado. A este tipo de estructura se le denomina estructura turbostrática (Figura 2.3)

[BISCOE, 1942]. Esta microestructura desordenada deja entre las láminas unos huecos con forma de rendija de dimensiones moleculares, denominados microporos. Por otra parte, el carbón activado se caracteriza por tener una estructura de poros ramificada, donde los microporos (con tamaño inferior a 2 nm), los mesoporos (con tamaño comprendido entre 2 y 50 nm) y los macroporos (poros de tamaño superior a 50 nm) están interconectados.



Figura 2.3. Esquema de la microestructura de un carbón activado.

La existencia de una estructura porosa de estas características indica que durante la carbonización el precursor no ha pasado por una etapa fluida. Sin embargo su composición química es completamente diferente a la del carbonizado.

2.2.2. PROPIEDADES

De la estructura y composición del carbón activado derivan tanto sus propiedades adsorbentes como sus propiedades químicas [VON KIENLE, 1986; BAKER, 1992].

Desde el punto de vista de su reactividad, pueden considerarse dos tipos de superficie en un carbón activado:

- Una superficie plana, no polar, que comprende el seno de la superficie del carbón; es decir, de las capas grafénicas. La adsorción sobre

esta superficie se produce mediante fuerzas de van der Waals, de carácter dispersivo, y juega un papel muy importante en los procesos de adsorción.

- Otra superficie, está formada por los contornos de los planos de carbón que constituyen los cristales. Sobre estos bordes se encuentran localizados los grupos funcionales (carbono-oxígeno, carbono-nitrógeno, etc.), así como radicales libres altamente reactivos (Figura 2.4).

Son precisamente estos centros reactivos los responsables de la capacidad de los carbones activados para experimentar reacciones de halogenación, hidrogenación, oxidación, y/o actuar como catalizadores en muchas reacciones químicas. Al ser la estructura del carbón tan desordenada, y los tamaños de los microcristales tan pequeños, la cantidad de heteroátomos que se puede incorporar al carbón puede ser elevada, hasta el punto de modificar sus propiedades adsorbentes.

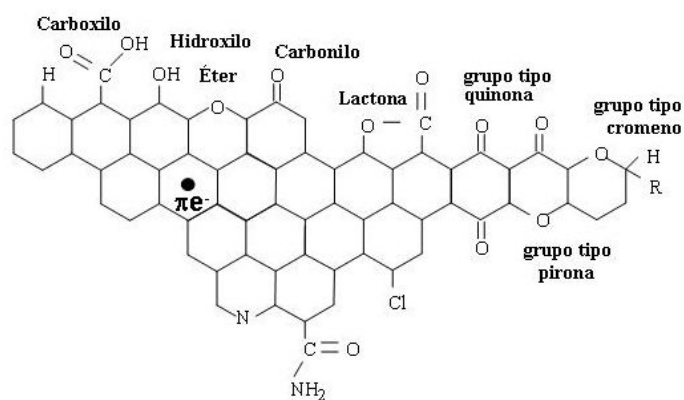


Figura 2.4. Representación esquemática de los principales grupos superficiales oxigenados que se pueden encontrar en un carbón activado.

La química superficial de los materiales de carbón depende, esencialmente, de su contenido en heteroátomos, principalmente de su contenido en complejos superficiales de oxígeno. Estos determinan la carga de la superficie, su hidrofobicidad y la densidad electrónica de las capas

grafénicas. Así, cuando un sólido, tal como un material de carbón, se sumerge en agua, desarrolla sobre su superficie una carga que proviene de la disociación de grupos funcionales superficiales y/o de la adsorción de iones de la disolución. Esta carga superficial depende del pH del medio y de las características de la superficie del carbón [RADOVIC, 2001; MORENO-CASTILLA, 2004]. La carga superficial negativa proviene de la disociación de los grupos superficiales de carácter ácido, como los grupos carboxílicos y fenólicos. El origen de la carga superficial positiva (en carbones sin grupos nitrogenados) es más incierto, ya que pueden proceder de grupos de oxígeno de carácter básico, como las pironas o cromenos, o de la existencia de regiones ricas en electrones π dentro de las capas grafénicas que actúan como bases de Lewis [MONTES-MORÁN, 2004].

Los grupos superficiales de oxígeno también afectan a la hidrofobicidad superficial del carbón activado, de tal forma que un incremento de los mismos se traduce en una disminución de la hidrofobicidad superficial; dando lugar a la posibilidad de una interacción entre las moléculas de agua de la disolución con los grupos superficiales oxigenados, especialmente con los grupos carboxílicos, mediante enlaces de hidrógeno que dan lugar a agrupaciones de moléculas de agua sobre la superficie del carbón, reduciendo la accesibilidad de las moléculas del adsorbato a la misma.

Los grupos funcionales oxigenados también afectan a la densidad electrónica de las capas grafénicas, lo que influye sobre las interacciones dispersivas entre la superficie del carbón y las moléculas de adsorbato. Así, los grupos carboxílicos unidos a los bordes de las capas grafénicas retiran densidad electrónica, mientras que los grupos fenólicos la incrementan.

La materia mineral del adsorbente tiene, por regla general, un efecto perjudicial sobre el proceso de adsorción, ya que puede bloquear la

porosidad de la materia carbonosa, y, además, puede adsorber agua debido a su carácter hidrófilo, reduciendo la retención del adsorbato.

Además de las propiedades fisico-químicas de los carbones activados, que determinan su capacidad de adsorción de contaminantes, hay que tener presente otras características, tales como su morfología o tamaño de partícula, relacionadas con la aplicación final. Por ejemplo, el volumen de un lecho vendrá condicionado por la densidad o masa de una unidad de volumen de carbón en aire, las propiedades de filtración se verán afectadas si se emplea un carbón activado en polvo, la resistencia al flujo de gas o líquido a través del lecho estará influenciado por el tamaño de partícula y el coeficiente de uniformidad en el caso de usar carbones activados granulares. La dureza, resistencia a la abrasión, contenido en humedad, temperatura de ignición, etc., son propiedades que tienen que ser evaluadas previamente a su uso en determinadas aplicaciones [EUROPEAN COUNCIL, 1986].

Otra característica importante de los carbones activados es que pueden ser colonizados por microorganismos muy fácilmente, de tal forma que pueden darse asociaciones sinérgicas entre los sistemas microbiológicos y los carbones activados [DERBYSHIRE, 2001]. Generalmente, la presencia de microorganismos es ventajosa en la eliminación de compuestos orgánicos en aguas, por lo que se han desarrollado sistemas de tratamiento de aguas que intensifican la velocidad de las reacciones biológicas, tales como lodos fluidizados biológicos, que usan carbones activados granulares como medio fluidizante. Si embargo, para algunas aplicaciones de los carbones activados no es aceptable la colonización por bacterias y debe evitarse, como es el caso de la purificación de aguas para las industrias de bebidas, o para uso doméstico.

2.2.3. OBTENCIÓN

Prácticamente cualquier material orgánico con contenido relativamente alto de carbono es susceptible de ser transformado en carbón activado. No obstante, las propiedades del producto final dependerán de la naturaleza del material precursor utilizado, del agente activante y de las condiciones del proceso de activación [BANSAL, 1988]. Las bases del proceso de fabricación industrial de los carbones activados se conoce desde finales del siglo XIX [OSTREJKO, 1900] y poco han cambiado en nuestros días.

La obtención del mismo se lleva a cabo sometiendo al material precursor seleccionado a un proceso de pirólisis en ausencia de aire, también denominado carbonización, y su posterior activación, puesto que normalmente la porosidad accesible de los precursores es despreciable.

Durante la carbonización se produce la descomposición pirolítica del precursor, junto a la eliminación de otros elementos diferentes al carbono, como hidrógeno, nitrógeno, oxígeno y azufre [FITZER, 1971]. En primer lugar se eliminan los compuestos más volátiles de bajo peso molecular, seguido de los compuestos aromáticos ligeros y finalmente el hidrógeno [HUCKNALL, 1985]. En esta primera etapa se desarrolla una estructura porosa básica, si bien los poros creados se encuentran llenos de residuos de tipo alquitranado y requieren una activación posterior con el fin de desarrollar la superficie interna del carbón. En general, el producto de la carbonización (el carbonizado o “char”) es prácticamente un material inactivo con un área superficial específica relativamente baja ($< 500 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$). Esta primera etapa de carbonización se lleva a cabo mediante calentamiento controlado hasta una temperatura final comprendida, habitualmente, entre 500 y 800 °C.

La activación del material carbonizado consiste en el desarrollo de la estructura porosa antes generada, mediante la presencia de agentes oxidantes. Básicamente, hay dos procesos diferentes de activación [BANSAL, 1988; ROSKILL, 1990], denominados activación física y activación química. Las principales diferencias entre ambos métodos son la temperatura y el número de etapas. Así, la activación física es un proceso que tiene lugar en dos etapas, a temperatura elevada y con un rendimiento bajo en carbón activado; mientras que la activación química tiene lugar en una sola etapa, a temperatura generalmente más baja y con mayor rendimiento del producto final. Como contrapunto, los materiales activados físicamente presentan la ventaja de no estar contaminados por ningún tipo de reactivo, y el proceso permite un mejor diseño del producto final.

Activación física

El término *activación física* (también llamada *térmica*) o *gasificación parcial*, hace referencia a la reacción directa entre el material carbonoso formado durante la carbonización con un gas o vapor activante. El principal objetivo de esta etapa es la eliminación de los residuos amorfos de carbono situados entre los planos intersticiales de la estructura carbonosa, para desarrollar la porosidad y hacer accesible el área superficial interna. Los agentes activantes comúnmente utilizados son aire, dióxido de carbono y sobre todo vapor de agua, a temperaturas del orden de 800-1400 °C. Durante la activación se produce una reacción entre el gas y los átomos de carbono más reactivos, es decir los más insaturados, eliminándolos como monóxido de carbono.

La pérdida selectiva de átomos de carbono da lugar a la creación de nueva porosidad, como consecuencia de la desaparición de las paredes existentes entre poros adyacentes y/o se produce un ensanchamiento de la ya existente, de forma que los microporos del carbonizado se hacen accesibles a

las sustancias, aumentando el volumen de poros tanto más cuanto más se prolongue la activación. Tanto la cinética como el mecanismo de estas reacciones es bien conocido desde hace años [LIZZIO, 1990; PARRA, 1995a; PARRA, 1996; PIS, 1998].

Activación química

Por otro lado, la *activación química* es un proceso en el que la carbonización y la activación tienen lugar en una sola etapa, llevada a cabo por descomposición térmica del precursor de carbón previamente impregnado con ciertos agentes químicos. En un procedimiento usual, el material de partida se impregna y mezcla con el agente activante en solución concentrada. Una vez impregnado, se piroliza en un horno rotatorio en ausencia de aire, teniendo lugar así la descomposición pirolítica. El producto carbonizado se enfría y se lava para eliminar el agente activante, que se recicla.

Durante el proceso de pirólisis, el agente activante limita la formación de alquitranes y la cantidad de fase acuosa en el destilado (ácido acético, metanol y otros). Los agentes activantes más habituales son: ZnCl_2 , H_3PO_4 , H_2SO_4 , KOH , K_2S , KSCN , KMnO_4 [WIGMANS, 1989]. La activación química suele llevarse a cabo a temperaturas entre los 400 y 800°C, dependiendo de la distribución de tamaño de poros y del grado de impregnación conseguido [BANSAL, 1988]. Por último, los carbones activados se lavan con agua y ácidos minerales para eliminar el exceso de agente activante, las cenizas solubles y los óxidos básicos que se forman durante la carbonización y que bloquean la estructura porosa desarrollada.

Un factor importante en la activación química es el *grado o coeficiente de impregnación*, es decir, la relación entre el agente activante y el precursor de partida seco. El grado de impregnación es, en principio, una

medida del grado de activación química, similar a como lo es la magnitud de quemado en la activación física. La distribución del tamaño de poro en el producto final obtenido depende ampliamente de esta variable.

A veces el producto obtenido en la activación química se somete a una activación posterior con vapor, para aumentar el porcentaje correspondiente a la fracción de poros más anchos.

Otros tratamientos

El interés actual no está en la síntesis de carbones activados de uso general, sino que se centra en carbones activados especiales. La demanda está concentrada en formas consolidadas (estructuras monolíticas) con desarrollo de mesoporosidad, y en mejorar la selectividad modificando la composición química a través de adsorción. Además de los métodos tradicionales de carbonización y activación, recientemente se han descrito otras alternativas que permiten obtener materiales adaptados a las exigencias de ciertas aplicaciones. Por ejemplo, la pirólisis de polímeros de sales orgánicas da lugar a un sólido que, tras eliminar el exceso de sales solubles liberadas durante la carbonización, presenta elevada área superficial y volumen de poros [MORAWSKI, 1997; INAGAKI, 1999; KABURAGI, 2001; HINES, 2004]. En estas condiciones, el agente activante es generado “in situ” por la descomposición térmica del polímero orgánico durante la pirólisis. La porosidad obtenida puede ser controlada mediante la adición de metales de transición, que además presentan la ventaja de proporcionar carbones con contenido variable en metales con actividad catalítica.

Otro ejemplo lo constituyen los métodos de replicación (*nanocasting o template*) en los que el material carbonoso se obtiene como réplica inversa del sólido inorgánico (generalmente zeolitas y sílices mesoporosas) utilizado como molde. El procedimiento consiste en impregnar la matriz inorgánica

con el precursor de carbón, realizar la carbonización del material compuesto, y finalmente eliminar el material usado como molde para recuperar el carbón activado. Mediante este procedimiento se pueden obtener carbones activados de porosidad controlada, con tamaños de poros que varían desde los microporos hasta los macroporos, en función del material escogido como molde [KYOTANI, 2000; MA, 2001; FUERTES, 2004; YOON, 2005; ANIA, 2006].

Además de los métodos anteriormente mencionados de fabricación de carbón activado, es frecuente someter a los carbones obtenidos a tratamientos posteriores para modificar sus propiedades. Puesto que las propiedades adsorbentes del carbón activado vienen también condicionadas por la naturaleza química de su superficie, dichos tratamientos adicionales consisten en modificar parcialmente su superficie. El contenido de oxígeno e hidrógeno de un carbón recién activado físicamente es bajo porque la mayoría de los grupos que contienen enlaces C-H y C-O se han descompuesto, liberando CO₂, CO y H₂O. Al quedarse en su estructura átomos de carbono muy reactivos, quimisorbe oxígeno cuando se expone al aire y forma los denominados grupos superficiales de oxígeno. A temperatura ambiente, la cantidad de grupos superficiales es pequeña, ya que sólo los átomos de carbono más reactivos son capaces de quimisorber oxígeno, y los grupos formados se denominan básicos, porque se pueden neutralizar con ácidos. En cambio, si se oxida el carbón activado con aire a temperaturas moderadas, o con disoluciones de ácido nítrico o peróxido de hidrógeno, persulfato amónico, etc., la cantidad de oxígeno que forma enlaces con el carbono es elevada, y los grupos de oxígeno que se originan se denominan ácidos, porque pueden ser neutralizados por bases. Como resultado, el carbón se hace más hidrofílico, y aumenta la afinidad hacia la adsorción de moléculas polares porque se establecen interacciones específicas con los grupos de oxígeno.

Mediante tratamientos similares a los descritos, se puede aumentar el contenido de elementos como halógenos, azufre, nitrógeno, etc., en el carbón activado, haciéndolo más selectivo hacia la adsorción de sustancias concretas, ya que se establecen interacciones específicas, en adición a las no específicas de dispersión.

Otra posibilidad de incrementar la capacidad adsorbente de un carbón activado hacia compuestos específicos consiste en impregnarlo con un producto químico que actúe reaccionando directamente con la sustancia adsorbida, o como catalizador, favoreciendo su oxidación o transformación. Este es un campo de investigación en auge, orientado a la preparación de carbones activados para protección personal (i.e., máscaras, guantes, etc.), ya que la efectividad del carbón activado en la adsorción de sustancias gaseosas de polaridad apreciable y bajo peso molecular es bastante baja. Este es el caso de sustancias altamente tóxicas como el sulfuro de hidrógeno, amoníaco, cloruro de cianógeno, ácido cianhídrico, etc. Para eliminar completamente este tipo de gases es necesario mejorar la afinidad entre el adsorbente y el contaminante, por lo que actualmente se investigan tratamientos de funcionalización e impregnación [RODRÍGUEZ-REINOSO, 2001]. Es importante que el producto químico impregnante se distribuya homogéneamente en la superficie interna del carbón activado, evitando que tapone los microporos e impida el acceso a las sustancias a eliminar. Algunos ejemplos incluyen la impregnación con sales de cobre y de cromo para la eliminación de gases tóxicos, o de hidróxido de sodio o de potasio para neutralizar gases ácidos.

2.2.4. TIPOS DE CARBONES ACTIVADOS

Los carbones activados son materiales de difícil clasificación, dada la complejidad de los mismos si se atiende a su comportamiento, características superficiales y propiedades; no obstante, lo habitual es que se

clasifiquen atendiendo al tamaño de partícula, distinguiendo así entre carbones activados pulverulentos y granulares. Existen otras denominaciones que hacen referencia a la forma de las partículas, características especiales, carga superficial, etc.

- ***Carbón activado en polvo (CAP).*** No existe un límite preciso que separe los carbones activados pulverulentos y los granulares. Se suele denominar carbón activado pulverulento a aquel que presenta una granulometría fina, por debajo de 100 μm y con un diámetro medio entre 15 y 25 μm [BANSAL, 1988]. Sus principales características son su relativamente elevada superficie externa y la pequeña resistencia a la difusión, lo que hace que sea utilizado con preferencia en procesos de adsorción en solución, debido a las bajas velocidades de difusión en la fase líquida. En este grupo se incluyen los carbones utilizados para decoloración y los de uso en medicina. Generalmente se preparan a partir de residuos de madera mediante activación química.

- ***Carbón activado granular (CAG).*** Se suelen considerar en este grupo aquellos carbones con un tamaño de partícula superior a 100 μm [BANSAL, 1988]. Debido a este mayor tamaño, presentan una menor superficie específica externa. Se utilizan sobre todo en la adsorción de gases y vapores, llevada a cabo en condiciones dinámicas en lechos de carbón. En los últimos años ha habido un considerable desplazamiento hacia la producción del carbón activado granular, debido a su uso en lechos filtrantes, principalmente para el tratamiento de aguas.

Las nuevas exigencias del mercado han hecho que hoy en día se fabriquen carbones activados con muy diferentes formas físicas, desde las tradicionales (polvo, granular y aglomerado) a monolitos, telas y fieltros (Figura 2.5). El carbón activado conformado, o con una forma específica (cilindros, discos...), pueden obtenerse por peletización o por extrusión de

carbón en polvo mezclado con distintos tipos de aglomerantes, o directamente en forma de monolitos, o como recubrimiento de monolitos cerámicos, de madera, etc.

Esto ha complicado los procesos de fabricación y la búsqueda de precursores adecuados en cada caso. Por ejemplo, el uso de la activación química con ZnCl_2 ó H_3PO_4 se puede aprovechar para producir carbones activados en forma de monolito, sin utilizar un ligante. En el caso de la activación con KOH esto no es posible, excepto en el caso que el precursor sea un material que conduzca a mesofase carbonosa, que es autosinterizable.

- **Fibras de carbón activado.** Se producen principalmente por activación térmica del carbonizado de fibras de carbono. Como materiales carbonosos, presentan todas las cualidades de los carbones activados, y debido a su forma presentan ciertas ventajas respecto a los carbones activados convencionales como son: área superficial específica elevada, alta capacidad de adsorción, una distribución de poros uniforme y esencialmente microporosa, diámetro pequeño (1-40 μm), ligeros y moldeables [DONNET, 1990; PEEBLES, 1995; ALCANIZ-MONGE, 1998]. Las fibras de carbón activadas pueden ser utilizadas como tales o tejidas en forma de telas o fieltros. Las telas de carbón activado están disponibles en el mercado, aunque representan una mínima parte de la venta de materiales carbonosos. Su precio oscila mucho en función de sus características y de las cantidades que se soliciten. Los carbones activados en forma de tela presentan una serie de ventajas adicionales directamente relacionadas con sus características estructurales, como son alta eficiencia de contacto, muy baja pérdida de carga, elevada velocidad de adsorción en experimentos dinámicos, y facilidad y flexibilidad en el manejo [RADOVIC, 1997].

- **Membranas de carbón activado.** Se emplean fundamentalmente en procesos de separación de gases permanentes (oxígeno, nitrógeno,

hidrógeno, aire, etc.) o vapores, como hidrocarburos, VOCs, etc. Pueden distinguirse básicamente dos tipos: *membranas de tamiz molecular*, destinadas a la separación de gases en función de su tamaño molecular, y *membranas de tipo adsorbente*, que permiten la separación de gases en función de sus características adsorbentes.



Figura 2.5. Algunos tipos de carbones activados.

Por otro lado, atendiendo a la naturaleza de sus grupos funcionales superficiales, los carbones activados se consideran de carácter ácido o básico.

- **Carbones ácidos.** Se definen como aquellos carbones que muestran un carácter ácido al reaccionar con cantidades apreciables de bases, pero no de ácidos. Generalmente se obtienen cuando el carbón activado, desgasificado a elevada temperatura y a vacío, o en atmósfera inerte, es expuesto a una corriente de oxígeno a temperaturas moderadas. También se obtienen por oxidación con oxidantes en fase gaseosa o acuosa.

- **Carbones básicos.** No se conoce con exactitud la estructura de los grupos funcionales responsables de este carácter básico, si bien se consideran ciertos óxidos, grupos amino y las capas grafénicas del carbón [MONTES-MORÁN, 2004; LEÓN-LEÓN, 1994].

Otra clasificación divide a los carbones activados en adsorbentes para gases o líquidos. Su principal diferencia radica en la distribución de tamaños de poro, presentando los carbones adsorbentes de gases un mayor volumen de poros en el rango de ultramicroporos. Para líquidos, se utilizan carbones activados con un elevado grado de activación, lo cual genera microporos más anchos.

2.2.5. APLICACIONES

Los carbones activados son los adsorbentes más antiguos que se conocen, así como los más empleados en todas las épocas. Su uso data desde los antiguos egipcios (2000 a.C.) e hindúes, que lo utilizaron para purificar agua y en usos medicinales. Aunque los primeros usos de la era industrial se centraron en la aplicación del carbón activado en el proceso de purificación del azúcar de caña, el verdadero interés por este producto no se generalizó hasta la I Guerra Mundial, como respuesta a la necesidad de protegerse con máscaras de los gases asfixiantes; así fue como se desarrolló un carbón activado granular adecuado para adsorber gases venenosos, a diferencia de las variedades pulverizadas y blandas que se fabricaban para la purificación

del azúcar. A partir de la II Guerra Mundial pasó a ser un bien utilizable en aplicaciones cotidianas.

El carbón activado es uno de los adsorbentes más versátiles por su alta superficie específica, distribución polimodal de tamaños de poro, estructura porosa en forma de rendija, y por su capacidad de presentar diferentes tipos de naturaleza química en su superficie. El carbón activado es un material multifuncional con campos de aplicación muy variados en numerosos sectores productivos, tales como el sector energético y medioambiental, la industria aeronáutica, electrónica, medicina, etc. Utilizando diferentes precursores y métodos de preparación se obtienen carbones activados, donde varía la superficie, distribución de tamaños de poro y composición química, adaptados a las necesidades de la aplicación.

Casi el 80% del total del carbón activado producido se consume en aplicaciones en fase líquida. El porcentaje restante del consumo de carbón activado está destinado a aplicaciones en fase gaseosa, que se extienden desde la purificación y acondicionamiento de aire, a procesos de separación, almacenamiento de gases y procesos catalíticos. La purificación de agua es la aplicación más importante del carbón activado. En ella el carbón activado actúa sólo como adsorbente, eliminando sustancias de concentración, composición y tamaño variables, con objeto de mejorar el sabor y olor del agua, eliminar contaminantes como pesticidas, y reducir la materia orgánica natural y así limitar al máximo la formación de subproductos de desinfección y/o oxidación, como trihalometanos.

En lo que respecta al tratamiento de aguas residuales de procedencia industrial, cabe destacar las siguientes aplicaciones: i) eliminación de compuestos orgánicos biodegradables y sustancias químicas que pudieran ser tóxicas al tratamiento biológico convencional; ii) pretratamiento de efluentes antes de proceder a su descarga a los colectores municipales o

cauces fluviales. De esta forma se mejora la calidad final del agua tratada, de modo que se pueda proceder a su reutilización en distintos usos del proceso industrial, con el consiguiente ahorro económico.

Los principales sectores que emplean carbones activados para tratamiento de aguas residuales se muestran a continuación:

- Industria química y farmacéutica: producción de tintes, pigmentos, gomas, pesticidas, productos farmacéuticos, etc. Eliminación de compuestos tóxicos, color...
- Industria petroquímica: eliminación de aceites y grasas del efluente para evitar que el tratamiento biológico se inhiba.
- Industria textil: decoloración de efluentes (adsorción de tintes orgánicos solubles).
- Industria metalmecánica: por ejemplo baños de galvanización. El empleo de filtros de carbones activados previos a la resinas de intercambio iónico protege a ésta de partículas que puedan disminuir su rendimiento.
- Industria de fabricación de pasta de papel: eliminación de color.
- Industrias porcinas (purines): filtro terciario para mejorar la calidad del efluente final y su posible reutilización.

Para el tratamiento de agua se utiliza tanto carbón activado granular como en polvo; no obstante, se recomienda el uso de carbón activado en polvo cuando la composición y concentración de los componentes del agua varían sensiblemente de una época a otra. El carbón activado en polvo se adiciona al agua formando una suspensión, habitualmente en el tanque donde se adiciona el coagulante, y se elimina a la vez que otras sustancias por sedimentación o filtración. Si las impurezas del agua se mantienen más o menos constantes, y hay que depurar el agua todo el año, se prefiere el carbón activado granular, a través de columnas de adsorción que se ubican

habitualmente después de la filtración y antes de la oxidación / desinfección. Los lechos de carbón activado operan durante largas temporadas, del orden de meses, por lo que es probable que desarrollen alguna actividad biológica en su interior, ya que se está adsorbiendo materia natural biodegradable. En algunos casos se le puede sacar ventaja a este obstáculo, modificando las condiciones de operación para que las bacterias oxiden la materia orgánica natural a dióxido de carbono, o la fraccione en compuestos más pequeños. De esta forma, su eliminación se produce tanto por adsorción como por degradación biológica.

Es interesante resaltar que tanto la adsorción sobre carbón activado como la degradación biológica son procesos poco específicos, y por eso son eficaces. En el caso del tratamiento de agua, las sustancias que se adsorben con facilidad y son biodegradables, es decir, la mayoría de las sustancias orgánicas, serían eliminadas por el carbón activado. Lo mismo ocurre con las sustancias que se adsorben aunque no sean biodegradables, como los pesticidas. Tan sólo resulta más difícil la eliminación de sustancias que se adsorben débilmente, como el metanol, o grupos de compuestos con baja biodegradabilidad, como los ácidos fúlvicos.

El carbón activado no solamente se utiliza como adsorbente; se emplea también como catalizador y soporte de catalizadores en un gran número de reacciones. En la Tabla 2.2 se recogen tres aplicaciones de carbones impregnados usados en campos diferentes. Desde hace algunos años, existe un nuevo mercado en el campo del almacenamiento de energía, con el desarrollo de supercondensadores de nueva generación basados en el uso de carbones activados como material de electrodo, para ser utilizados en el sector electrónico [FRACKOWIAK, 2001].

Tabla 2.2. *Ejemplos de aplicación del carbón activado impregnado*

CAMPO DE USO	IMPREGNANTE	APLICACIÓN
Control de olores	Yoduro potásico	Eliminación de sulfuro de hidrógeno y de mercaptanos
Protección personal	Azufre	Vapores de mercurio
	Sales de cromo, cobre y plata	Gases tóxicos como fosgeno, arsina, etc.
Catálisis	Sales de paladio	Reacciones de hidrogenación

En la selección del tipo de carbón activado más apropiado para una aplicación concreta, hay que tener en cuenta sus propiedades adsorbentes, las cuales se deben fundamentalmente a su elevada área superficial, un alto grado de reactividad y una amplia distribución de tamaños de poro. Así, los carbones activados de poro pequeño se utilizan para la eliminación de compuestos de bajo peso molecular, causantes de problemas de sabores y olores; los de poro grande en la eliminación de colores, tintes y de compuestos de alto peso molecular [NORIT, 2006]. Una de las propiedades más relevantes de un carbón activado es, sin duda, su área superficial. Sin embargo, este parámetro no es determinante para evaluar la aplicabilidad de un carbón activado en un determinado proceso. Es necesario tener en cuenta el tamaño medio de los poros en relación a las dimensiones del adsorbato, así como las propiedades químicas del adsorbente.

2.2.6. REGENERACIÓN

Una de las ventajas del empleo de carbones activados en procesos de adsorción es su capacidad para ser regenerados. La etapa de regeneración del adsorbente es de gran importancia en los procesos de adsorción, ya que

reduce los costes de operación del proceso global, y determina la viabilidad del proceso de depuración del efluente residual. La regeneración puede realizarse “in situ” o, más frecuentemente, en los sistemas de regeneración de los propios fabricantes.

El objetivo de la regeneración es devolver al material adsorbente saturado su capacidad de adsorción original, mediante la eliminación de los compuestos adsorbidos en su superficie, pero con la mínima alteración posible tanto del carbón como de sus propiedades químicas, físicas o texturales. En la bibliografía se describen numerosos métodos para la regeneración de carbones activados (i.e., regeneración térmica, biológica, por gases calientes, con disolventes, con fluidos supercríticos, química). El método más utilizado industrialmente es la desorción de las sustancias adsorbidas por tratamiento térmico a alta temperatura en atmósfera de vapor de agua (sobreactivación o reactivación del adsorbente); este procedimiento es la base del proceso de recuperación de disolventes y del sistema TSA (temperature swing adsorption) utilizado en la separación de mezclas de gases.

Sin embargo, los inconvenientes que presenta son varios. En primer lugar, el carbón a regenerar debe ser retirado de la columna, transportado al horno e introducido de nuevo en la columna. Toda esta manipulación del sólido conlleva la atrición del material y supone una pérdida de carbón en torno al 5%. Con frecuencia el material adsorbido es un producto valioso o puede ser utilizado como materia prima. En la regeneración térmica, este material es oxidado en el horno y no es posible su recuperación. Otro inconveniente es el elevado consumo energético. Aunque cualquier tipo de horno es adecuado para la regeneración, el tipo preferido para la mayoría de las industrias es el de solera múltiple, o el rotatorio.

3. MATERIALES, EQUIPOS Y MÉTODOS

3.1. MATERIALES

3.1.1. ADSORBENTES

Tal como se comentó en el capítulo anterior, una de las aplicaciones más importantes de los carbones activados es la adsorción en fase acuosa de contaminantes, tanto orgánicos como inorgánicos. De hecho, alrededor del 80% de la producción mundial de carbones activados se destina a aplicaciones en fase líquida [MARSH, 2006]. Es por este motivo que se haya optado, en un primer lugar, por la selección de carbones activados como adsorbentes para el estudio de la eliminación de hidrocarburos aromáticos policíclicos de un medio acuoso.

Carbones activados comerciales

Inicialmente se seleccionaron dos carbones activados comerciales con distintas propiedades fisico-químicas. Ambos son carbones granulares recomendados y empleados en procesos industriales para el tratamiento final en plantas potabilizadoras de agua. Uno de estos carbones es el Aquasorb 2000, fabricado por Carfil Carbo Filter y suministrado por Agrovín S.A. Es un carbón activado procedente de la activación física de hulla con vapor de agua. El segundo carbón activado (Norit C) es fabricado por Norit, y está obtenido por activación química con ácido fosfórico. En lo sucesivo, la nomenclatura asignada a estos carbones será **Q** y **NC**, respectivamente.

La granulometría seleccionada y empleada en la sistemática experimental de este trabajo fue de 0,710 – 1,0 mm. Para obtener dicha granulometría se realizó una etapa previa de molienda y tamizado. Posterior a ésta, se llevó a cabo una etapa de lavado con agua caliente con el fin tanto de eliminar impurezas presentes en el carbón, como de eliminar los finos adheridos a las partículas del carbón durante el tamizado. Finalmente, los

adsorbentes se secaron en estufa a 110 °C y se almacenaron en un desecador hasta su posterior uso.

Carbones activados procedentes de residuos plásticos

No solamente se investigaron carbones activados comerciales, sino que también se planteó la posibilidad de la utilización de residuos plásticos como materiales precursores para la obtención de carbones activados.

La necesidad de solucionar la gestión de los residuos sólidos urbanos está fomentando el desarrollo de sistemas de reciclado y revalorización de los envases usados. El tereftalato de polietileno, más conocido por sus siglas en inglés como PET (“polyethylene terephthalate”), es un polímero termoplástico lineal (Figura 3.1), que a lo largo de los 20 años que lleva en el mercado se ha diversificado en múltiples sectores, sustituyendo a materiales tradicionalmente implantados o planteando nuevas alternativas de envasado impensables hasta el momento. Esta diversificación tan importante ha originado que el PET haya experimentado un gran crecimiento en su consumo y que siga siendo el material de embalaje que actualmente presenta las mayores expectativas de crecimiento (Tabla 3.1). El aspecto negativo de esta enorme demanda es el gran volumen de residuo de PET que se genera [ANEP, 2009]

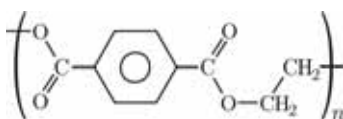


Figura 3.1. Unidad repetitiva de PET.

Tabla 3.1. *Evolución del consumo Europeo de PET, años 2003-2005, y estimación para los años 2010 y 2015 (valores expresados en Ktm) [ANEP, 2009]*

Países	2003	2004	2005	2010	2015
Italia	504	525	550	650	725
Francia	366	395	420	550	660
Reino Unido	312	330	345	420	480
España	229	248	275	385	485
Bélgica	162	175	190	250	300
Polonia	136	146	155	210	260
Alemania	171	218	260	500	700
Turquía	104	118	130	180	220
Grecia	82	88	95	130	160
Resto (12)	233	245	255	310	360
Total	2299	2488	2675	3585	4350

Los sistemas de aprovechamiento del PET post-consumo se pueden clasificar en tres grupos: *reciclado mecánico*, *reciclado químico* y *valorización energética*.

Las distintas alternativas para su reutilización dependen del grado de pureza del polímero; cuando la pureza es alta se puede volver a fundir y reprocesar para obtener nuevamente PET (reciclado mecánico). Se han desarrollado distintos procesos de reciclado químico, entre los que cabe mencionar los de metanólisis, hidrólisis, glicólisis y saponificación. Básicamente consisten en la despolimerización del material mediante distintos agentes químicos, con la finalidad de romper las cadenas poliméricas para volver a obtener los monómeros de partida. Los productos obtenidos de elevada pureza se vuelven a polimerizar para fabricar de nuevo

PET básicamente igual al material virgen, por lo que puede utilizarse para las mismas aplicaciones.

En otros casos se recurre a su incineración, aprovechándose como fuente de energía. El PET tiene un poder calorífico de 23 MJ/kg, similar al de algunos carbones, i.e., antracitas (23-33 MJ/kg), hullas (34-35 MJ/kg), sub-bituminosos (20-21 MJ/kg). Por tanto, la valorización energética constituye una opción muy interesante.

Sin embargo, en algunos casos la complejidad y los altos costes del proceso imponen la búsqueda de nuevas alternativas a los residuos de PET. Recientemente se han publicado diversos trabajos que estudian las propiedades de compuestos obtenidos a partir del reciclado de PET, así como el comportamiento de mezclas de PET con diversos polímeros [PLUTA, 2001; PRACELLA, 2002; RUVOLO-FILHO, 2001; BURILLO, 2002]. En ambos casos, el objetivo es obtener productos de mayor valor añadido que hagan el proceso rentable.

La ausencia de materia mineral y otras impurezas en la composición del residuo de PET, junto con el alto contenido en carbono, hacen de este material un prometedor precursor de materiales de carbono. En la literatura se encuentran documentados diferentes ejemplos de obtención de carbones activados a partir de PET. László y Szücs [LÁSZLÓ, 2001] propusieron la obtención de carbón activado a partir de PET granulado virgen, utilizando vapor de agua como agente activante. En el caso del trabajo llevado a cabo por Parra et al. la activación fue realizada empleando CO₂ [PARRA, 2004a; PARRA, 2004b; PARRA, 2004c; PARRA, 2007].

El procedimiento seguido en este trabajo para la obtención de carbones activados a partir de este residuo plástico se detalla a continuación.

En un reactor de cuarzo se depositó la muestra de PET virgen, en forma de granos de tamaño aproximado de 2 mm (~ 100 g). En una primera

etapa de carbonización, se piroliza en atmósfera inerte de nitrógeno hasta alcanzar una temperatura de 525 °C. Posteriormente, se somete a un calentamiento de 750 °C durante dos horas. La distribución final de los productos del proceso pirolítico global fue aproximadamente: 58 % de gases (CO, CO₂ y una compleja mezcla de hidrocarburos), 20 % de un sólido amarillo condensado en las zonas frías y altas del reactor y finalmente, 22 % de sólido carbonoso -carbonizado- que presenta un aspecto vítreo. Un análisis posterior del sólido amarillo reveló que el componente principal del mismo era ácido tereftálico, el cual podría ser reciclado para la síntesis de PET. Una vez separado, el residuo carbonoso se molió y tamizó a la granulometría de trabajo seleccionada (0,710 – 1,0 mm).

Con objeto de optimizar la temperatura de activación del carbonizado, se realizó un estudio previo en termobalanza para evaluar la reactividad de dicho material frente al CO₂. Los resultados obtenidos pusieron de manifiesto la baja reactividad del material, que no comienza a reaccionar con el CO₂ hasta aproximadamente 925 °C, por lo que se seleccionó dicha temperatura para la etapa de activación. Previamente a la etapa de activación, el carbonizado obtenido a 750 °C fue sometido a un tratamiento térmico durante una hora en atmósfera de nitrógeno a la temperatura de activación. Finalmente, la activación física se lleva a cabo empleando un flujo de 10 mL min⁻¹ de dióxido de carbono a una temperatura de 925 °C, hasta la obtención del grado de activación deseado. De esta forma se obtuvo una serie de carbones activados procedentes del residuo de PET, con distinto grado de activación (5, 20, 39 y 50 %). A lo largo del trabajo la nomenclatura asignada para estos materiales se corresponde con la letra **P** seguida de un número, haciendo alusión éste al grado de quemado (i.e., P20, adsorbente procedente de residuos de PET, con un grado de activación del 20 %).

3.1.1.1. Caracterización de los adsorbentes

a. Caracterización textural

La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) define textura como la geometría detallada del espacio hueco en el interior de las partículas [SING, 1985]. La caracterización textural comprende la determinación de:

- **Superficie específica**, definida como el área superficial por unidad de masa de sólido.
- **Volumen específico de poros**, que se corresponde con el volumen de la totalidad de los poros por unidad de masa del sólido.
- **Tamaño o anchura de poro**, suponiendo una geometría definida.
- **Distribución de tamaños de poro**, que indica el volumen de poros presentes en una muestra, entre unos determinados tamaños de poro.

La textura de los carbones activados se caracteriza por una gran superficie interna, y en la mayoría de los casos, por una gran irregularidad del sistema de poros; de tal modo, que muchas partes de la red de poros pueden alcanzarse solamente a través de constricciones estrechas. Si atendemos a su accesibilidad a un fluido externo, podemos clasificar los poros como *cerrados* -totalmente aislados del exterior y generalmente inactivos en procesos como flujo de fluidos y adsorción de gases-, o *abiertos* -poseen canales continuos de comunicación con la superficie externa del material-. Las geometrías más frecuentemente adoptadas para analizar los sistemas porosos son: en forma de rendija o hendidura, de cuello de botella, cilíndricos, globulares, etc. La forma de los poros es de gran importancia a la hora de justificar ciertos comportamientos del material estudiado, ya sea durante el proceso de caracterización textural -caso de la presencia de ciclos de histéresis- o en posteriores procesos heterogéneos.

Dubinin propuso una clasificación de los poros que ha sido adoptada por la IUPAC [DUBININ, 1960; IUPAC, 1972], atendiendo a sus dimensiones. Comúnmente expresado como anchura de poro, ésta representa la distancia entre las paredes de un poro en forma de rendija, o bien el diámetro de un poro cilíndrico. Los poros se dividen en tres grupos (Figura 3.2):

- **Microporos:** poros con una anchura menor de 2 nm.
- **Mesoporos:** poros cuya anchura está en el intervalo 2 y 50 nm.
- **Macroporos:** poros cuya anchura es mayor de 50 nm.

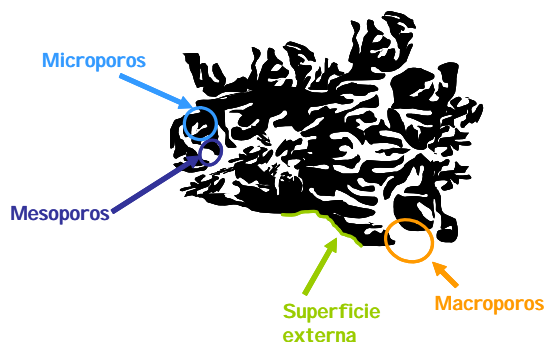


Figura 3.2. Clasificación de tamaños de poro establecida por la IUPAC.

Los límites de esta clasificación son, en cierta medida, arbitrarios, puesto que las técnicas de determinación del tamaño de poro se ven fuertemente influenciadas por la forma del poro, las propiedades de la sustancia utilizada en la medida, y por la interacción material carbonoso / sustancia utilizada. Para un análisis más detallado de la porosidad en los carbones activados, algunos autores [BRUNAUER, 1970; DUBININ, 1979] proponen una diferenciación entre microporos estrechos o ultramicroporos (*narrow micropores*) -de tamaño menor de 0,7 nm-, microporos anchos o supermicroporos (*wider micropores*) -de tamaños entre 0,7 y 1,5 - 2 nm-. Otros autores distinguen entre llenado primario de poros, que para la adsorción de N_2 a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ se produce entre 0,4 - 0,7 nm, y

secundario, mayor que 0,7 nm [ROUQUEROL, 1994]. Si bien la idea es totalmente idéntica a la sugerida por Dubinin, que es además la más ampliamente aceptada.

Las técnicas de caracterización textural de un sólido dependen del tipo de porosidad del material, en cuanto al tamaño, forma y distribución de tamaños de poro. Así, se pueden enumerar distintas técnicas experimentales para la evaluación de la estructura porosa de un sólido, tales como: densidades real y aparente, adsorción de gases, porosimetría de mercurio, calorimetría diferencial de barrido (DSC), dispersión de rayos X de bajo ángulo (SAXS) y de neutrones (SANS), microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM), etc.

Las técnicas empleadas en este trabajo para la caracterización textural de los adsorbentes se describen a continuación:

Densidad real

Se define la densidad de una sustancia como la relación que existe entre la masa y el volumen que ésta ocupa. Dado que la masa es una variable que se puede medir con precisión, la corrección en la determinación de la densidad está asociada con la incertidumbre en medir adecuadamente el volumen de la muestra. La diferente terminología de la densidad está en función del entorno en el que se esté utilizando, y así, en la descripción de un sólido poroso, la IUPAC recoge tres términos distintos de densidad [ROUQUEROL, 1994]:

- *Densidad real*, la cual considera el volumen de la muestra excluyendo los poros y los huecos interparticulares.
- *Densidad aparente*, la cual incluye los poros, pero no los huecos entre partículas.

- *Densidad del lecho*, la cual incluye los poros y los huecos entre partículas.

La densidad real de un sólido poroso se define como la masa del sólido por unidad de volumen libre de poros. En una sustancia porosa, la densidad real se determina por desplazamiento del volumen de un fluido capaz de introducirse en el entramado poroso del sólido, sin reaccionar con la superficie de contacto. Aunque ningún fluido satisface perfectamente este criterio, el helio ha sido considerado como la mejor opción. Entre las ventajas que presenta este gas cabe destacar su inercia química frente a la superficie de contacto y su pequeño tamaño (el diámetro efectivo del átomo de helio es de 0,178 nm). Esto permite que a temperatura ambiente pueda acceder rápidamente al interior de poros mayores de aproximadamente 0,42 nm de diámetro [WALKER, 1988]. No obstante, posee algunas limitaciones, como las debidas a microporos inaccesibles al helio, descubierto mediante estudios de rayos X en antracitas (porosidad cerrada), y las relacionadas con la adsorción de helio a temperatura ambiente por parte de algunos materiales carbonosos microporosos. A pesar de ello, todavía es considerado como el mejor método para la determinación de la densidad real de un carbón activado. Algunos autores recomiendan que la densidad de helio para materiales carbonosos con un elevado desarrollo textural se mida a temperaturas próximas a 300 °C, siempre y cuando no se produzca una alteración en la estructura de la muestra [KIPLING, 1966].

Las medidas de densidad real fueron realizadas en un picnómetro Accupyc 1330T multivolumen de la firma Micromeritics, termostatzado a 35 °C. Las muestras fueron desgasificadas a 120 °C durante 17 horas. La cantidad de muestra utilizada en la caracterización de los carbones activados originales fue del orden de 0,25 g, y 0,50 g en los materiales tratados, utilizándose en cada caso la celda de volumen más adecuada. El valor de la

densidad real se determina calculando el volumen de la cámara de medida que queda libre una vez introducida una cantidad conocida de muestra.

Adsorción de gases o vapores

Cuando un sólido se expone en un espacio cerrado al contacto con un gas o vapor a una presión definida, comienza la adsorción de gas por parte del sólido; observándose, hasta alcanzar el equilibrio, un decrecimiento en la presión gaseosa y un incremento de masa en el sólido.

La cantidad de gas que toma una muestra de sólido es proporcional a la masa de la muestra y depende de la temperatura, T , la presión del gas, p , y la naturaleza tanto del gas como del sólido. Para una pareja adsorbente-adsorbato determinada, mantenida a una temperatura fija e inferior a la temperatura crítica del gas, el número de moles de gas adsorbido, n , viene dado por:

$$n = f(p/p^\circ)_{T, \text{ gas, sólido}} \quad [3.1]$$

siendo p° la presión de saturación del adsorbible puro a la temperatura de la medida y p/p° su presión parcial. La ecuación (3.1) constituye la expresión de la *isoterma de adsorción* [GREGG, 1982].

La adsorción física de gases es una de las técnicas más adecuadas para la caracterización de la estructura porosa del carbón activado. La determinación de una isoterma de adsorción permite deducir no sólo la superficie específica (información de tipo cuantitativo), sino que también suministra información sobre la porosidad del carbón que es accesible a la molécula de gas que se adsorbe. Las isotermas de adsorción de gases no presentan siempre la misma forma, sino que son altamente dependientes de la naturaleza del adsorbente y del adsorbato. Por ejemplo, si un determinado sólido es mesoporoso, se produce un fenómeno de condensación capilar a presiones relativas medias o altas de la isoterma de adsorción, mientras que

si es microporoso, el llenado de los poros se producirá a bajas presiones. Ésta es la razón fundamental por la que la forma de la isoterma de adsorción puede proporcionar información acerca de los procesos que tienen lugar en la interfase adsorbente-adsorbato.

La clasificación de las isothermas de adsorción más aceptada es la propuesta por la IUPAC [SING, 1985], que distingue seis tipos de isothermas y que se muestran en la Figura 3.3. Los primeros cinco tipos de la clasificación fueron originalmente propuestos por Brunauer, Deming, Deming y Teller (BDDT) [BRUNAUER, 1940], siendo posteriormente incluidas las del tipo VI.

La isoterma **tipo I**, representada matemáticamente por la ecuación de Langmuir, es característica de procesos de quimisorción, llenado de microporos, o adsorción física en superficies muy homogéneas. Son cóncavas respecto al eje de abscisas, y su pendiente aumenta rápidamente a presiones relativas bajas, hasta alcanzar un valor constante.

La isoterma **tipo II** corresponde a adsorción en mono-multicapas, en sólidos no porosos o macroporosos, que presentan heterogeneidad superficial. Son isothermas cóncavas respecto al eje de abscisas a presiones relativas bajas, y convexas para valores elevados. Se caracteriza, además, porque la isoterma de desorción se superpone exactamente sobre la de adsorción.

El **tipo III** se relaciona con procesos de adsorción en sólidos no porosos con una interacción adsorbato/adsorbente de carácter débil. El estudio de estos procesos es difícil, puesto que no existe prácticamente una interacción superficial sólido-gas.

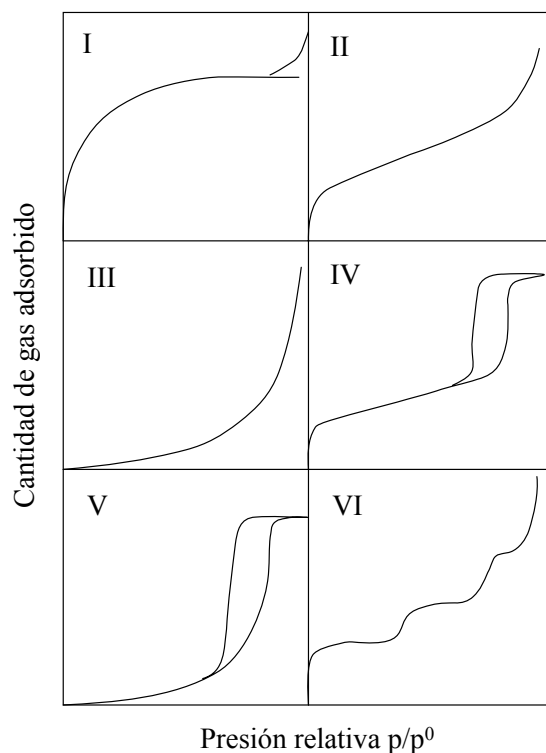


Figura 3.3. Clasificación de la IUPAC de las isothermas de adsorción de gases.

La isoterma **tipo IV** se caracteriza por la presencia de ciclos de histéresis. Es similar al tipo II en la zona de presiones bajas e intermedias, si bien a presiones medias comienza la condensación capilar en los mesoporos.

El **tipo V** indica adsorción débil al principio, seguida de condensación capilar. Son poco comunes, y de difícil interpretación debido a que la afinidad del adsorbente por el adsorbato es baja.

Finalmente, las isothermas de **tipo VI** son características de procesos de adsorción en multicapa de gases nobles sobre superficies muy homogéneas, donde cada capa empieza a formarse cuando la anterior está ya prácticamente completa. Cada una de las capas se adsorbe dentro de un cierto rango de presiones, correspondiendo cada escalón al llenado de una

capa, hasta un total de 2 ó 3 capas. Se trata de procesos de adsorción cooperativa, en la que cada capa contribuye positivamente a la formación de la siguiente mediante interacciones laterales de las propias moléculas.

Los dispositivos instrumentales más comúnmente utilizados para la obtención de las isothermas de adsorción se clasifican en ***volumétricos y gravimétricos***. Los volumétricos se basan en la disminución de la presión del adsorbato en un volumen conocido de gas estático, como consecuencia de la adsorción del gas en la superficie del sólido. Por diferencia entre los valores de presión antes y después de la adsorción se obtiene el volumen de gas adsorbido. Permiten obtener una sensibilidad muy baja y la experimentación involucrada es muy simple, por lo que son los métodos más habitualmente utilizados.

En los métodos gravimétricos, muy adecuados para adsorción de vapores y para seguir cinéticas de adsorción, se mide la variación del peso de adsorbente, suspendido de una microbalanza, durante la adsorción de un volumen conocido de gas en un sistema estático. Son quizá los métodos más directos, pero las correcciones por flotación son muy importantes a bajas temperaturas y en casos de baja cantidad adsorbida.

Cuando el objetivo de las medidas de adsorción es determinar parámetros texturales del sólido, se deben seleccionar unas condiciones en que la adsorción física, no específica, sea predominante sobre la quimisorción. Para ello se opera con gases inertes y a bajas temperaturas.

En los materiales carbonosos la adsorción no tiene lugar en una superficie lisa, sino en las paredes de poros más o menos estrechos, distribuidos en el interior de la partícula. Los poros de gran tamaño (macroporos) permiten que el adsorbato penetre hasta los poros de menor tamaño (microporos), situados en el interior de las partículas [MARTÍN-MARTÍNEZ, 1988]. Dado que pocos microporos se conectan directamente

con la superficie externa del carbón, el acceso a ellos se hace a través de los mesoporos, y una buena parte de la adsorción tiene lugar precisamente en ellos.

En este trabajo, los distintos carbones utilizados se caracterizaron texturalmente mediante adsorción física de gases (N_2 y CO_2), que permite obtener no solamente la superficie específica equivalente y volumen total de poros, sino también la distribución de tamaños de poro. La determinación de la estructura microporosa de un carbón activado puede obtenerse a partir de las isothermas de adsorción de ambos gases, nitrógeno a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ y dióxido de carbono a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Aunque ambos poseen dimensiones moleculares relativamente próximas (0,36 y 0,33 nm de diámetro cinético, respectivamente) [MAHAJAN, 1991], la diferencia de temperaturas durante la adsorción (-196 vs $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ para N_2 y CO_2 , respectivamente) implica una cinética de adsorción más rápida para el dióxido de carbono, en poros con dimensiones próximas a las de ambas moléculas. Esta baja difusión del nitrógeno se traduce en el no llenado de los microporos de menor tamaño ($d < 0,7\text{ nm}$) [RODRÍGUEZ-REINOSO, 1984]. En consecuencia, se ha propuesto en la literatura [GARRIDO, 1987] que la adsorción de dióxido de carbono a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ permite determinar el volumen de microporos estrechos, mientras que la de nitrógeno $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ suministra el volumen total de microporos. Por lo tanto, la elección del gas utilizado en el proceso de adsorción se basa en el tipo de información que se desea obtener. El N_2 se suele utilizar para caracterizar mesoporos y microporos de mayor tamaño, mientras que el CO_2 revela información de los microporos estrechos.

A continuación se describen los distintos métodos utilizados en la caracterización textural de los carbones empleados.

Ecuación BET

El cálculo de la superficie específica a partir de una isoterma de adsorción se basa en la determinación de la zona que corresponde a la formación de la monocapa de moléculas de gas adsorbido. Existen numerosos métodos analíticos para la determinación de la superficie específica a partir de datos de adsorción, que suelen ser de carácter semiempírico. En este trabajo se ha utilizado el método propuesto por Brunauer, Emmett y Teller (ecuación BET) para la determinación de la superficie específica [BRUNAUER, 1938]. La ecuación BET está basada en la consideración de las fuerzas de atracción de van der Waals como únicas responsables del proceso de adsorción. El modelo supone una superficie energéticamente uniforme, en la que todos los centros activos son equivalentes; al mismo tiempo, supone que los calores de adsorción en todas las capas, por encima de la primera, son iguales entre sí y coinciden con el calor latente de condensación. Con estos postulados la ecuación BET proporciona, a partir de datos de presión relativa y volumen adsorbido procedentes de la isoterma de N₂, el volumen de la monocapa adsorbida, y por lo tanto un valor del área superficial de la muestra estudiada. La ecuación BET en una de sus formas linearizadas es la siguiente [PARRA, 1995b]:

$$\frac{1}{n(1-X)} = \frac{1}{n_m} + \frac{1}{n_m C_{BET}} \left(\frac{1-X}{X} \right) \quad [3.2]$$

donde X es la presión relativa (p/p°), n es la cantidad de gas adsorbido, n_m es el gas adsorbido en la monocapa y C_{BET} un parámetro relacionado con las interacciones adsorbato-adsorbente.

El empleo de esta forma linearizada facilita la elección del intervalo experimental sobre el cual puede o debe aplicarse la ecuación BET. El

análisis es particularmente adecuado para sólidos microporosos, donde la aplicación del método tradicional resulta más problemática [PARRA, 1995b]. Las superficies específicas determinadas por ambos procedimientos difieren solo ligeramente, pero el valor de C_{BET} calculado con esta alternativa es mucho más consistente con la naturaleza de la superficie.

Los postulados del modelo BET han sido objeto de numerosas críticas, por lo que han surgido una serie de modelos derivados que incluyen diversos factores correctores. Sin embargo, las modificaciones han sido igualmente cuestionadas, ya que en su mayoría provocan la pérdida del significado físico que el modelo pretende. Por lo tanto, a pesar de las críticas, el modelo BET es, con gran diferencia, el método más usado en la determinación de la superficie específica, si bien la interpretación de los resultados debe hacerse de manera cuidadosa, sobre todo cuando se analizan carbones de microporosidad muy elevada [PARRA, 1995b].

Ecuación de Dubinin-Radushkevich

La ecuación de Dubinin-Radushkevich (DR) [DUBININ, 1975] difiere de la BET en que no se basa en un modelo para describir la adsorción física de gases, sino que es un método empírico que tiene en cuenta las distintas energías de adsorción. La ecuación DR se puede expresar como:

$$\ln W = \ln W_0 - \left(\frac{RT}{\beta E_0} \right)^2 \ln^2 \left(\frac{p^0}{p} \right) \quad [3.3]$$

donde W ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) es el volumen de adsorbato condensado en los microporos a la temperatura T y a la presión relativa p/p^0 ; W_0 ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) es el volumen total de los microporos accesibles al adsorbato; β es el factor de afinidad adsorbato-adsorbente (por convenio se considera $\beta = 1$ para el benceno), el cual para el caso del nitrógeno toma un valor de 0,34 y para el dióxido de

carbono 0,36 [GUILLOT, 2001], -valor que se ha considerado más adecuado para el tratamiento de sólidos microporosos- y E_0 (kJ mol⁻¹) la energía característica de adsorción. De esta forma, una representación gráfica de $\ln W$ frente a $\ln^2 (p^0/p)$ será una línea recta, cuya intersección con el eje de ordenadas será $\ln W_0$, y de la pendiente de la recta se deducirá E_0 , parámetro relacionado con la anchura media de los poros.

Se ha encontrado un gran número de carbones microporosos que presentan un comportamiento lineal de la ecuación de DR en un amplio rango de presiones relativas; no obstante, en muchos otros casos, la región lineal está restringida a un intervalo limitado de presiones relativas. Para materiales carbonosos donde la microporosidad esté comprendida entre 0,4 y 1,5 nm - E_0 toma valores entre 17 y 35 kJ mol⁻¹-, Stoeckli [STOECKLI, 1991] propuso la siguiente ecuación empírica, que relaciona la energía característica E_0 y el tamaño medio de poro (L):

$$L = \frac{10,8}{E_0 - 11,4} \quad [3.4]$$

Ecuación de Dubinin-Radushkevich-Stoeckli (DRS)

Cuando la distribución del volumen de microporo, W_0 , con respecto al parámetro β , se expresa por una función de distribución gaussiana, se obtiene la ecuación de Dubinin-Radushkevich-Stoeckli (DRS). La ecuación en forma lineal se expresa como [SNEŽANA, 2005]:

$$\ln W^* = \ln W_0^0 - B_0 y \quad [3.5]$$

donde:

$$W^* = \frac{W}{\exp (y^2 \Delta^2 / 2) 0,5 [1 - \operatorname{erf} (z)]} \quad [3.6]$$

$$y = [(T/\beta) \log (p^0/p)]^2 \quad [3.7]$$

$$z = (y - B_0/\Delta^2) \Delta/2^{1/2} \quad [3.8]$$

donde W^* es el volumen de adsorbato condensado en los microporos, W_0^0 es el volumen total de microporos, B_0 es el valor del parámetro B para el máximo de la curva de distribución, Δ es la dispersión, W representa el volumen de adsorbato condensado en los microporos a la temperatura T y a la presión relativa p/p^0 , $erf(z)$ es la función error, y β es el coeficiente de afinidad de la curva característica.

Método DFT

Existen muchas alternativas para la determinación de distribución de tamaños de poro; entre las más conocidas y comúnmente utilizadas, destacan el método t-plot, α -plot, o la teoría de funcionales de densidad (DFT, Density Functional Theory). Todos los métodos de cálculo de distribución de volúmenes de poro se basan en la suposición de que la isoterma experimental puede ser expresada como la suma de las isotermas de los poros individuales que forman la estructura porosa del sólido. Los cálculos utilizando teoría de funcionales de densidad se basan en la termodinámica de la interacción entre moléculas de adsorbato y adsorbente utilizando las ecuaciones de la mecánica estadística y evaluando la densidad de partículas a medida que se cambia la distancia a la superficie con la que están interactuando.

Matemáticamente, se expresa como la integral de las isotermas individuales por la distribución de tamaños de poros:

$$n(p) = \int_{w_{\min}}^{w_{\max}} f(w) \rho(p, w) dw \quad [3.9]$$

donde $n(p)$ es la cantidad de gas adsorbido a la presión p , w_{min} y w_{max} son la anchura menor y mayor de los poros presentes (tomados desde los núcleos de los átomos de carbono de las paredes opuestas), $f(w)$ es la distribución de volúmenes de poro en función de la anchura de poro, y $\rho(p, w)$ la densidad molar del adsorbato a la presión p en un poro de anchura w .

El método DFT, introducido por Evans [EVANS, 1979] y Tarazona [TARAZONA, 1987], permite calcular el perfil de densidad en el equilibrio de un fluido en contacto con una fase sólida. La principal idea de la aproximación DFT es que la energía libre de un fluido homogéneo se puede expresar como un funcional de densidad, y éste se puede expresar como la suma de dos contribuciones: una a corto alcance, que determina la estructura del fluido, y otra contribución de fuerzas atractivas de largo alcance. Al utilizar DFT, se considera un poro simple limitado por dos paredes separadas una distancia H_1 , abierto e inmerso en un fluido, a una temperatura y potencial determinados, y sujeto a un potencial externo. Además, se considera un fluido homogéneo de densidad constante. En el equilibrio, el sistema entero tiene un mínimo de energía, que se conoce como energía del gran potencial (GPE). La aproximación del funcional de densidad consiste en construir un *gran funcional de potencial*, $\Omega_v[\rho(r)]$, tal que si se minimiza éste con respecto al perfil de densidad, $\rho(r)$, el perfil de densidad obtenido será el que corresponda al equilibrio. El perfil de densidad en el equilibrio se obtiene minimizando la energía libre. Una vez que se conoce la densidad, es posible obtener toda la información macroscópica -como isothermas de adsorción, densidad y funciones termodinámicas relevantes- sobre el sistema de adsorción estudiado. El método DFT puede ser considerado como un método útil para la investigación de sistemas de geometría simple, como fluidos puros y mixtos formados por moléculas esféricas. [GUBBINS, 1997]. Para estos sistemas es posible explorar un gran número de variables de manera relativamente rápida y eficaz, como pueden ser los tamaños y las

formas de los poros, parámetros de interacción sólido-fluido, temperaturas, concentraciones, etc. [LASTOSKIE, 1997].

La forma más avanzada de esta teoría se denomina teoría del funcional de la densidad no local (NDFT) [EVANS, 1984]. La NDFT ha sido utilizada para describir fluidos confinados en poros estrechos [PETERSON, 1986; BALBUENA, 1993] y para analizar la distribución del tamaño de poro de carbones microporosos [LASTOSKIE, 1993]. Los autores generan una serie de isothermas individuales para poros de un tamaño determinado. A continuación se calcula cuál es la combinación de isothermas individuales que mejor representa la isotherma experimental, y a partir de ella se obtiene la distribución de tamaños de poro. Basado en los anteriores supuestos, se puede calcular la micro y mesoporosidad, por análisis de las isothermas de adsorción de gases como N_2 a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$. Se ha reseñado que el método presenta “mínimos” matemáticos para anchura de poro de 0,6 y entre 0,9 - 1,0 nm [OLIVIER, 1998]. Este hecho provoca que el método sea difícil de aplicar en la mayoría de los carbones activados.

Parte experimental

En este trabajo la superficie específica de los materiales se determinó mediante el método BET aplicado a las isothermas de adsorción de N_2 a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$. La evaluación de la microporosidad se realizó teniendo en cuenta los datos de adsorción de N_2 y CO_2 , con objeto de conocer en profundidad las características texturales de los carbones empleados y de contrastar el mayor número de resultados experimentales posibles. Así, el método DFT se aplicó a las isothermas de adsorción de nitrógeno a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, mientras que la microporosidad más estrecha se determinó mediante las isothermas de adsorción de dióxido de carbono a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, a las que se les aplicó el método DR y DRS. Se emplearon dos equipos automáticos de adsorción, suministrados por Micromeritics: ASAP 2010M para la obtención de

isotermas de nitrógeno, y TRISTAR 3000 para la adsorción de dióxido de carbono.

Con objeto de complementar la caracterización textural y evaluar la accesibilidad de determinados disolventes en la porosidad de los carbones estudiados, se realizaron también isotermas de adsorción de vapores (agua, heptano, ciclohexano y etanol) a 25 °C en un equipo gravimétrico que dispone de una microbalanza de vacío y atmósfera controlada CI Electronics-MK2, y un medidor de vacío Edwards Barocel 600 (0 - 1000 Torr). Todas las muestras, previamente al análisis, fueron desgasificadas a 120 °C durante 8 horas. Una vez obtenidas las respectivas isotermas se les aplicó el método DR.

b. Caracterización química y estructural

La naturaleza química de los carbones activados es un factor muy importante a tener en cuenta cuando se aborda el estudio de las propiedades adsorbentes del material, así como sus propiedades electroquímicas, catalíticas, ácido-base, redox, hidrofílicas e hidrofóbicas, etc. Por este motivo, junto con el estudio de la estructura porosa, el conocimiento de la química superficial de estos materiales es crucial.

En la superficie de los carbones activados coexisten dos regiones con distintas propiedades físico-químicas. Por un lado, los planos basales que configuran una superficie apolar, formada por el conjunto aromático de las capas grafénicas, y por otro, los bordes de dichos planos basales, en los que se concentran defectos e imperfecciones que generan puntos de reactividad singular. Los átomos de carbono de los planos basales, poseen orbitales π que contienen electrones más o menos deslocalizados dentro de estos planos basales. La presencia o ausencia de los grupos superficiales, así

como el mayor o menor grado de deslocalización de los electrones π afecta a las interacciones del material carbonoso con otros elementos o compuestos.

Por otro lado, en los bordes o contornos, se localizan átomos de carbono terminales, radicales de carbono, grupos oxigenados, enlaces no saturados, etc. [BANDOSZ, 2006]. En particular, los átomos de carbono de los bordes de los planos basales se encuentran habitualmente combinados en mayor o menor proporción con otros heteroátomos, dando lugar a diferentes grupos funcionales superficiales.

En este trabajo, los carbones activados utilizados se caracterizaron químicamente siguiendo la siguiente pauta: análisis elemental, determinación de la naturaleza ácido-base por medio del punto de carga cero, evaluación de la naturaleza hidrofílica/hidrofóbica por calorimetría de inmersión, e identificación de los grupos funcionales mediante análisis termogravimétrico y XPS. A continuación se describen las distintas técnicas empleadas:

Análisis elemental

El análisis elemental permite la cuantificación de los heteroátomos presentes en el carbón activado, lo cual proporciona una primera visión de los posibles grupos funcionales que podrían estar presentes en la muestra. Para la determinación del contenido de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre, las muestras se queman a alta temperatura (~ 1200 °C) en un flujo de oxígeno. Todos los productos de la combustión se determinan por un análisis simple. Como resultado de la completa combustión en presencia del exceso de oxígeno, los compuestos de carbono se convierten en dióxido de carbono, el hidrógeno se transforma en vapor de agua, el azufre en dióxido de azufre y los óxidos de nitrógeno se reducen a N_2 . Generalmente se emplea un catalizador para facilitar la combustión completa de la muestra.

Previamente a la realización del análisis elemental de los carbones activados, se procedió a desgasificar las muestras a vacío y a una temperatura de 120 °C durante 2 horas, con objeto de eliminar las posibles especies fisisorbidas (por ejemplo, la humedad) en la superficie durante la exposición de las mismas a las condiciones ambientales. El análisis elemental comprende la determinación del contenido en carbono, hidrógeno, nitrógeno, azufre total y oxígeno. Las determinaciones de carbono, hidrógeno y nitrógeno, se llevaron a cabo en un aparato comercial LECO CHN-2000 (ASTM D-5373), mientras que el azufre total se determinó en un aparato LECO S-144DR (ASTM D-4239). El contenido en oxígeno fue realizado directamente, usando un microanalizador CHNS-932. Todos los resultados se expresan en base seca de carbón activado.

Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Esta técnica se basa en la emisión de electrones de las capas más internas de un átomo cuando éste es irradiado con un haz de longitud de onda lo suficientemente pequeña. La capacidad de análisis de esta técnica se basa en que la energía cinética de los electrones emitidos está relacionada con la energía de enlace de dicho electrón al átomo del que procede. Esta técnica permite analizar muestras sólidas, tanto cualitativa como cuantitativamente, permitiendo discriminar en muchos casos entre los diferentes estados de oxidación de un elemento químico e incluso apreciar diferencias energéticas según el entorno en que se encuentre el átomo. Hay que tener en cuenta que la radiación utilizada en esta técnica no penetra en el interior de los sólidos (penetración ~ 1 nm), por lo que la información que aporta es exclusivamente de su superficie externa.

La aplicación a los materiales carbonosos de la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X que, a diferencia de lo que ocurre con otras

técnicas no se ve perturbada por la intensa absorción de fotones por estos materiales, es particularmente útil desde distintos puntos de vista:

- En XPS el oxígeno se determina junto con los demás elementos, con muy buena precisión, y, además al obtener un espectro general se ponen en evidencia todos los elementos presentes en proporciones significativas. Por el contrario, y ésta es una de las debilidades de la técnica en su aplicación a materiales carbonosos, no permite determinar el contenido en hidrógeno.
- Una de las utilidades más explotadas del XPS para el estudio de materiales carbonosos es su capacidad para discernir el entorno químico del elemento en función del desplazamiento sufrido por el pico característico. En términos generales, desplazamientos hacia energías de enlace mayores resultan de una disminución en densidad electrónica en torno al núcleo (oxidación), mientras que desplazamientos hacia energías de enlace menores resultan de la reducción del elemento correspondiente. Se han descrito correlaciones lineales entre estos desplazamientos y la carga sobre los átomos en complejos carbono-oxígeno [KELEMEN, 1988; MARCH, 1974], de forma que enlaces simples, dobles y simples + dobles o triples se asocian con complejos fenólicos, carbonílicos y carboxílicos, respectivamente [TAKAHAGI, 1984].

El problema de la cuantificación de las distintas especies oxigenadas ha sido objeto de diversas aproximaciones. En la mayor parte de los casos, se realiza la deconvolución, previo suavizado, de los picos de alta resolución C_{1s} y O_{1s} , mediante ajuste por mínimos cuadrados a funciones gaussianas [ISHITANI, 1981] o gaussianas/lorenzianas [KOZŁOWSKI, 1987; XIE, 1990], según el esquema que se describe a continuación.

Para el C_{1s} se utiliza como referencia el pico principal, que se asigna a $C-C_{\text{grafítico}}/C-H$ (no resoluble por la escasa separación entre ellos) a 284,6 eV. El pico O_{1s} , generalmente está peor resuelto y es más difícil de precisar (Tabla 3.2). La deconvolución del pico N_{1s} es problemática, aunque se han llegado a describir cinco especies diferentes [XIE, 1989].

Tabla 3.2. Grupos superficiales asignados a los picos XPS [TERZYK, 2001]

Pico (eV)	Grupo superficial	Asignación
C_{1s}		
284,2 - 284,9	C	carbono grafítico
285,4 - 286,3	C-O-	fenol, alcohol, éter
287,2 - 287,9	C = O	carbonilo o quinona
288,7 - 289,3	COO	carboxilo o éster
290,2 - 290,8	C = O/ C = C	carbonato, CO ocluido, electrones π en anillos aromáticos
291,0 - 291,6	transición π - π	transición debida a conjugación
O_{1s}		
530,1 - 530,6	Oxígeno / H	óxidos de metales, Fe_2O_3 , Al_2O_3
531,7 - 532,4	C = O	oxígeno doble enlazado a carbono
533,2 - 533,8	C-O-	oxígeno simple enlazado a carbono en anillos aromáticos, en fenoles o éteres
536,2 - 536,8	C = O	CO ocluido ó CO_2

Diferencias en los resultados obtenidos a partir de los picos C_{1s} y O_{1s} se han atribuido a diferencias en la profundidad involucrada [XIE, 1989], ya que la sensibilidad superficial aumenta con la mayor energía cinética del electrón, y por tanto en el sentido $C_{1s} > N_{1s} > O_{1s}$.

En este trabajo, los espectros XPS han sido obtenidos en un espectrómetro VG ESCALAB MK2, utilizando radiación $\text{AlK}\alpha$ (1486,6 eV) a una potencia de 200 W y operando en un vacío residual de $6,7 \times 10^{-7}$ Pa.

Punto de carga cero

La carga superficial puede determinarse por métodos electrocinéticos o por valoraciones másicas. Ambos son complementarios en el caso de carbones porosos. El primer método mide, fundamentalmente, la carga de la superficie más externa de las partículas, mientras que el segundo mide la carga superficial total. El pH en el cual la carga superficial es nula se denomina **punto isoeléctrico**, pH_{IEP} , mientras que la carga superficial total es nula en el **punto de carga cero**, pH_{PZC} . El conocimiento de estos dos parámetros da una idea de la distribución de la carga superficial de los carbones activados. Cuanto menor sea la diferencia entre ellos más homogénea será esa distribución [MORENO-CASTILLA, 2004].

Los carbones ácidos se denominan carbones L y tienen su $\text{pH}_{\text{PZC}} < 7$, mientras que los básicos, o H, tienen su $\text{pH}_{\text{PZC}} > 7$. Se mide así la tendencia de la superficie de una muestra a cargarse negativa o positivamente.

El pH_{PZC} ha sido evaluado para cada uno de los carbones activados mediante el método de valoración másica [NOH, 1989; ZALAC, 1992], basado en medir el pH en función de la concentración másica del sólido. Teóricamente, el pH va aumentando hasta un valor constante, el cual, para muestras puras en ausencia de adsorción inespecífica, se corresponde con el pH_{PZC} . El método consiste en poner en contacto una cantidad del sólido con un volumen de agua destilada, bajo atmósfera inerte de nitrógeno y con agitación continua hasta alcanzar el equilibrio (típicamente 48 horas). Una vez alcanzado éste, se mide el pH con un electrodo de vidrio convencional, y se añade una nueva cantidad de agua destilada para obtener una nueva

fracción del sólido. Valores típicos del sólido en agua son 1, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14 y 16 %; por encima del 20 % no es aconsejable medir el pH, dada la elevada densidad de la suspensión [Noh, 1989].

Calorimetría de Inmersión

La calorimetría de inmersión proporciona, de forma indirecta, una medida de la energía de adsorción. La energía (o entalpía) de inmersión ΔU_{imm} (ó ΔH_{imm}) se define como el cambio de energía (o entalpía), a temperatura constante, cuando la superficie de un sólido está completamente inmersa en un líquido mojante, en el cual el sólido es insoluble y no reacciona con él [EVERETT, 1972].

Las técnicas calorimétricas son una de las más empleadas en la caracterización de los sistemas que generan o absorben energía térmica. La calorimetría de inmersión se emplea tanto para la caracterización física (propiedades texturales) como para la caracterización química de los carbones activados. Empleando líquidos de distinto tamaño molecular se puede determinar la distribución del tamaño de poro que presentan las muestras [STOECKLI, 1995]. Por otro lado, si se comparan las entalpías de inmersión obtenidas usando líquidos que difieren en su polaridad se puede obtener una visión de la química superficial del sólido [GROSZEK, 1987]. Además, el líquido empleado para realizar el análisis tiene que poseer una elevada pureza, ya que cualquier mínima impureza del mismo podría cambiar drásticamente los resultados obtenidos.

Siempre que el adsorbato sea desgasificado a vacío previamente al análisis, la entalpía de inmersión depende de los siguientes parámetros [MARSH, 2006]:

- **Superficie del sólido.** Para un sistema líquido-sólido determinado, la entalpía de inmersión aumenta cuando aumenta el área superficial del adsorbente estudiado
- **Naturaleza química del líquido y superficie del sólido.** Interacciones específicas entre la superficie del sólido y el líquido aumentan la entalpía de inmersión.
- **Textura porosa del sólido.** Cuando el líquido de análisis tiene un tamaño molecular similar a las dimensiones de los poros, la interacción es más fuerte y, consecuentemente, la entalpía de inmersión es mayor. El uso de disolventes de distintas dimensiones permite estimar la distribución de los tamaños de poro en el adsorbente. Un factor importante es la geometría de la molécula de adsorbato y el tipo de poro; una molécula plana como el benceno puede mojar poros tipo rendija de anchura aproximada 0,37 nm; sin embargo, no puede acceder a poros cilíndricos de las mismas dimensiones. Se puede asumir que, en ausencia de interacciones específicas entre el adsorbato y el disolvente, la entalpía de inmersión es directamente proporcional al área superficial accesible para el líquido [HARKINS, 1942]:

$$\Delta H_{imm} = S(-h_{imm}) \quad [3.10]$$

donde $-h_{imm}$ es la entalpía específica de inmersión, S el área superficial y ΔH_{imm} es la entalpía de inmersión.

Dependiendo del propósito (i.e., caracterización química o textural), los factores que deben ser considerados a la hora de seleccionar un líquido de inmersión son:

- Las propiedades de mojabilidad con respecto al sólido estudiado.
- Su polaridad, tamaño molecular y forma.

- Su presión de vapor de saturación a la temperatura de inmersión.
- Su correspondiente entalpía de vaporización.

En este trabajo se empleó la calorimetría de inmersión como herramienta para conseguir una información adicional sobre la accesibilidad a los poros, y las posibles interacciones producidas entre el sólido adsorbente y los diferentes disolventes empleados en la adsorción de hidrocarburos aromáticos policíclicos. Entre los líquidos de análisis utilizados se encuentran tanto disolventes polares (i.e., agua y metanol), como disolventes no polares (i.e., benceno, ciclohexano y heptano).

Para cada medida, se colocan 100 mg de muestra en un portamuestras de vidrio abierto por la parte superior, pero estrechado y cerrado en su parte inferior, y se desgasifican a vacío (10^{-4} Torr) a una temperatura de 120 °C durante 17 horas. Pasado este tiempo, el portamuestras se sella, quedando la muestra a vacío, y se introduce en la celda del calorímetro, provista de un émbolo, junto con 5 mL del líquido a ensayar. A continuación, la celda se introduce en el calorímetro termostatzado a 20 °C, de forma que, una vez alcanzado el equilibrio térmico en el conjunto, se baja el émbolo de la celda del calorímetro provocando la rotura de la parte estrecha de la ampolla de cristal que contenía la muestra. De esta forma, el líquido penetra en la ampolla y moja la muestra, registrándose el calor de inmersión en función del tiempo.

Análisis Térmico

Los cambios en la masa de una muestra en función de la temperatura constituyen la base de la **Termogravimetría (TG)**, en la cual dichos cambios de masa son medidos de forma continua, mientras la muestra está sometida a un programa controlado de calentamiento o enfriamiento [HILL, 1991]. Los análisis convencionales pueden ser de tres tipos:

- Termogravimetría isoterma, a temperatura constante; se determina la masa de la sustancia en función del tiempo.
- Termogravimetría quasi-isoterma; la sustancia se calienta a una velocidad extremadamente lenta, de forma que el proceso transcurre a través de sucesivas situaciones de equilibrio termodinámico.
- Termogravimetría dinámica; la muestra se somete a una velocidad de calentamiento constante, siendo éste el procedimiento más utilizado.

Las curvas TG representan la masa de una muestra en función de la temperatura o del tiempo. En una curva termogravimétrica típica, correspondiente a un proceso de pérdida de masa en una etapa única, son de destacar los valores de la temperatura inicial de descomposición (T_i), a la que la termobalanza comienza a detectar cambios de masa, y de la temperatura final de descomposición (T_f), en la que la variación de masa alcanza un valor máximo. El espacio entre ambas temperaturas se denomina intervalo de reacción.

Excepto la variación de masa en el proceso global, el resto de la información que suministran las curvas TG (incluido el intervalo de reacción) es de naturaleza empírica, ya que las temperaturas de transición dependen de parámetros instrumentales y de las características de la muestra (no sólo de su composición química). Por tanto, a priori, es difícil establecer comparaciones entre datos termogravimétricos obtenidos en diferentes termobalanzas. Los parámetros termogravimétricos no son intrínsecos a cada sustancia, sino que dependen del método que se haya empleado para su adquisición. Entre los factores instrumentales pueden citarse: velocidad de calentamiento, atmósfera de reacción, material y geometría del portamuestras, y tamaño y forma del horno. Entre los factores que dependen

de la muestra se encuentran: masa, tamaño de partícula y calor de reacción del material.

La **Desorción Térmica Programada (DTP)** es una técnica especialmente apropiada para la caracterización de superficies [HAYDAR, 2000; BANDOSZ, 2006]. El espectro de desorción, *termograma*, es la representación de la velocidad de desorción en función de la temperatura. Es decir, una curva DTG es la primera derivada de una curva TG. Por tanto, ambas curvas contienen información idéntica de un mismo experimento. La ventaja más importante de las curvas DTG frente a las TG, es la información intuitiva que suministran, que puede derivar en una mejor cuantificación de procesos con etapas solapadas. Un tramo horizontal en la curva TG también lo será en la DTG; en cambio, se obtiene un mínimo en la curva DTG (coincidente con la temperatura de máxima velocidad de pérdida de masa) para cada punto de inflexión de la curva TG. La forma del termograma y la posición del máximo, son características intrínsecas del proceso de desorción, proporcionando información de cómo se comporta la especie adsorbida sobre el adsorbente.

Es posible caracterizar los grupos funcionales superficiales de los carbones activados, considerando que un tratamiento térmico en atmósfera inerte de dichos grupos funcionales da lugar a diferentes reacciones de descomposición. Así, es ampliamente conocido que los grupos funcionales de tipo carboxílico se descomponen mediante calentamiento (reacción de descarboxilación) en dióxido de carbono y vapor de agua. Asimismo, los grupos de tipo quinona o fenoles se descomponen en monóxido de carbono y monóxido de carbono y agua, respectivamente (reacción de descarbonilación).

De esta forma, analizando los gases y los intervalos de temperaturas a los cuales ocurren estas reacciones de descomposición, es posible

identificar la naturaleza y cuantificar los grupos funcionales superficiales. Los diferentes intervalos de temperatura de descomposición y la amplitud de los mismos se pueden relacionar con la naturaleza del grupo funcional y su interacción con grupos vecinos u otros grupos funcionales mediante puentes de hidrógeno u otras interacciones intermoleculares. En la Tabla 3.3 se resumen los valores de temperaturas de descomposición de los grupos funcionales oxigenados más comunes, presentes en los carbones activados.

Tabla 3.3. *Identificación de grupos funcionales oxigenados atendiendo a su descomposición por desorción térmica programada (DTP) [OTAKE, 1993; ZIELKE, 1996; FIGUEIREDO, 1999]*

Grupo funcional	Gas	Temperatura (°C)
Ácido carboxílico	CO ₂	150-400
Lactona	CO ₂	350-400, 630
Fenol	CO	600-700
Carbonilo	CO	700-900
Anhídrido	CO + CO ₂	300-400, 600-650
Éter	CO	700
Quinona	CO	700-990

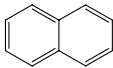
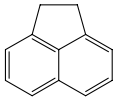
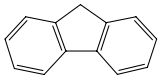
En este trabajo, el análisis térmico fue llevado a cabo usando una termobalanza Setaram TGA92, bajo un flujo de argón de 50 mL min⁻¹, con una velocidad de calentamiento de 15 °C min⁻¹, hasta alcanzar una temperatura final de 1000 °C. Los gases desorbidos durante la desvolatilización fueron analizados con un espectrómetro de masas Balzers MZC200 y un espectrómetro infrarrojo Nicolet (IRTF), los cuales están conectados en línea con la termobalanza. Las conducciones de gas entre la termobalanza y los detectores de gases (MS/IRTF) fueron calentadas a 200 °C para evitar puntos fríos, y de esta forma minimizar la condensación

de alguno de los productos gaseosos. Cada medida se realizó usando aproximadamente unos 25 mg de muestra.

3.1.2. HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS (HAP)

Los hidrocarburos aromáticos seleccionados para realizar el estudio de adsorción fueron naftaleno, acenafteno y fluoreno. En las Tablas 3.4 y 3.5 se recogen, respectivamente, las dimensiones [SANDER, 1997; FERREIRA, 2001] y algunas de las propiedades fisicoquímicas de los mismos.

Tabla 3.4. Dimensiones de los HAP estudiados

Estructura	Fórmula	Nombre	Anchura (nm)	Longitud (nm)	Espesor (nm)	Área (nm ²)
	C ₁₀ H ₈	Naftaleno	0,74	0,91	0,39	1,33
	C ₁₂ H ₁₀	Acenafteno	0,85	0,92	0,42	1,53
	C ₁₃ H ₁₀	Fluoreno	0,75	1,14	0,42	1,66

$\text{Área} = \text{Área superficial molecular} = (\text{longitud} \times \text{anchura} + \text{longitud} \times \text{espesor} + \text{anchura} \times \text{espesor})$

Tabla 3.5. Propiedades fisicoquímicas de los HAP

	Naftaleno	Acenafteno	Fluoreno
Peso molecular (g mol⁻¹)	128	154	166
Punto de ebullición (°C)	218	278	294
log (K_{ow})*	3,53	4,17	4,36
Solubilidad en agua (mg L⁻¹)	30	8	2

*K_{ow} = coeficiente de partición octanol agua

Uno de los principales inconvenientes de estos compuestos es su baja solubilidad en agua. Con objeto de incrementar este valor y para facilitar la preparación de las disoluciones acuosas, se trabajó a partir de disoluciones de los HAP en etanol, con la correspondiente dilución posterior en agua destilada. El porcentaje final de etanol en las disoluciones acuosas empleadas no fue en ningún caso superior al 10 %. La concentración inicial de trabajo para el naftaleno, acenafteno y fluoreno fue de 30, 16 y 10 mg L⁻¹, respectivamente.

El naftaleno y el fluoreno fueron suministrados por Panreac con un grado de pureza del 98%. En el caso del acenafteno se empleó calidad síntesis de Merck. El etanol empleado para las disoluciones de partida fue del 96 % (v/v) suministrado por Panreac.

Con objeto de estudiar el efecto del disolvente en el proceso de adsorción de estos adsorbatos, se prepararon disoluciones de los HAP de igual concentración que las acuosas, pero empleando disolventes de distinta polaridad, entre los que se usaron etanol, heptano y ciclohexano. El etanol y el heptano fueron suministrados por Panreac, con una pureza del 96 y 99 %, respectivamente. El ciclohexano, calidad Normapur, fue suministrado por Prolabo.

3.2. MODIFICACIÓN DE LA QUÍMICA SUPERFICIAL DEL ADSORBENTE

Una de las propiedades más interesantes de los carbones activados es que su superficie puede ser fácilmente modificada, para de esta forma obtener un carbón a medida para una determinada aplicación. Dicha modificación puede consistir, por ejemplo, en la incorporación de diferentes tipos de grupos superficiales. Habitualmente se introducen heteroátomos (H, O, N, S, halógenos), o metales con distinta actividad catalítica [ANIA, 2004;

MARSH, 2006; BANDOSZ, 2006]; actualmente existen numerosos estudios dirigidos hacia la funcionalización con moléculas orgánicas complejas (ADN, proteínas), etc. [RONG, 2002].

En el caso de la modificación con los heteroátomos más frecuentes, se pueden obtener: grupos superficiales carbono-oxígeno, formados por oxidación de la superficie del carbón activado con agentes oxidantes en fase gas o líquida; grupos superficiales carbono-hidrógeno, obtenidos por tratamiento con hidrógeno a elevada temperatura [DASTGHEID, 2004]; grupos superficiales carbono-nitrógeno por tratamientos de amoxidación con amoníaco u otros precursores nitrogenados [EMMETT, 1948; BOEHM, 1959; PURI, 1970; RIVERA-UTRILLA, 1984]; funcionalidades carbono-azufre, resultantes del tratamiento del carbón activado con azufre elemental, H_2S , SO_2 [PURI, 1966; PURI, 1971; SINHA, 1972]; y grupos superficiales carbono-halógeno, formados por tratamiento con halógenos en fase gas o líquida [PURI, 1967; GANDHI, 1975]. Asimismo, se puede modificar la química superficial de un carbón activado que inicialmente posee un cierto número de grupos funcionales, sometiéndolo a tratamiento térmico para eliminarlos selectivamente o completamente, según el intervalo de temperaturas aplicadas [LEÓN Y LEÓN, 1994].

En este trabajo, la química superficial de los carbones activados fue modificada mediante: i) oxidación por vía húmeda con varios agentes oxidantes, y ii) tratamientos térmicos a varias temperaturas. En los siguientes apartados se detalla el procedimiento seguido en cada caso.

3.2.1. OXIDACIÓN CON REACTIVOS

Con objeto de introducir grupos funcionales oxigenados, se llevó a cabo la oxidación por vía húmeda de uno de los carbones activados de

partida -Q-, utilizando dos agentes oxidantes: ácido nítrico a distintas concentraciones, y peroxodisulfato amónico.

La acción oxidante del ácido nítrico depende de su concentración y de la naturaleza de la sustancia oxidada. El ácido nítrico diluido, generalmente, se reduce a NO, mientras que el concentrado origina NO₂ de acuerdo con las reacciones:



El procedimiento seguido para la oxidación con ácido nítrico se detalla a continuación: se ponen en contacto 10 g del carbón activado Q con 50 ml de ácido nítrico de varias concentraciones (20 y 60 %). La mezcla se calienta a ebullición hasta sequedad. Tras la oxidación, se procede al lavado con agua destilada, de tal forma que los iones nitrato en exceso que pudieran haber quedado retenidos sean eliminados completamente. El lavado se da por concluido cuando el test de la brucina para la identificación de nitratos da negativo. Finalmente, las muestras oxidadas y lavadas se secan en una estufa a 110 °C.

El peroxodisulfato amónico, (NH₄)₂S₂O₈, es un agente oxidante fuerte, que se reduce según la ecuación:



Para la oxidación con peroxodisulfato amónico (NH₄)₂S₂O₈, se ponen en contacto 10 g del carbón activado de partida con 100 ml de una disolución saturada de peroxodisulfato amónico en ácido sulfúrico 2 M, durante 17 horas. Transcurrido este tiempo, se elimina el disolvente por filtración. Posteriormente, la muestra se lava con agua destilada y se seca en estufa a 110 °C. El exceso de persulfato se elimina por calentamiento.

La nomenclatura asignada a las muestras oxidadas se recoge en la Tabla 3.6. Se corresponde con el nombre asignado al carbón original de partida (**Q**), seguido de las siglas identificativas del oxidante empleado.

Tabla 3.6. *Nomenclatura usada para los carbones modificados por oxidación con reactivos y tratamiento térmico*

Carbón activado	Oxidante /Temperatura (°C)	Nomenclatura
Q	Ácido nítrico 20 % (N20)	QN20
	Ácido nítrico 60 % (N60)	QN60
	Peroxodisulfato amónico (S)	QS
NC	450	NC450
	850	NC850

3.2.2. TRATAMIENTO TÉRMICO

En comparación con el tratamiento oxidante, el tratamiento térmico de un material de carbón que presente una elevada cantidad de grupos funcionales, permite la eliminación de los mismos de una forma más controlada en la matriz carbonosa [ANIA, 2007a].

El dispositivo experimental utilizado para realizar el tratamiento térmico se muestra en la Figura 3.4, y consiste en:

- Un reactor de cuarzo, que consta de dos piezas. Una camisa exterior de forma tubular de 400 mm de longitud y 30 mm de diámetro interno, provista de un pequeño tubo lateral a través del cual tiene lugar la salida del gas, en este caso N₂. La pieza interior dispone de una placa porosa de 20 mm de diámetro interno en la base, sobre la que se coloca la muestra. La entrada del gas se produce por la parte superior de esta pieza interior.

- Un horno cilíndrico vertical, construido y aislado con material refractario, de tal manera que el gradiente de temperatura hacia los extremos no es demasiado grande y en su parte central tiene una zona de temperatura uniforme; su temperatura máxima de trabajo es de 1200 °C y sus dimensiones físicas son 400 mm de longitud y 50 mm de diámetro interno.

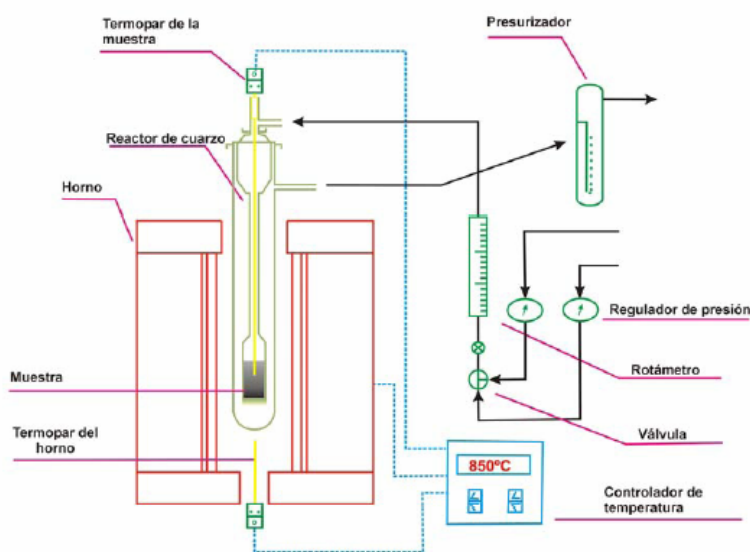


Figura 3.4. Esquema del dispositivo experimental empleado durante el tratamiento térmico del carbón activado NC.

El procedimiento empleado en el tratamiento térmico de los carbones activados fue el siguiente: en el interior de un reactor de cuarzo se colocan aproximadamente 5 gramos de carbón activado. Durante media hora se inertiza la muestra haciendo pasar un flujo de 100 cm³ min⁻¹ de nitrógeno a temperatura ambiente. Una vez que el horno ya ha alcanzado la temperatura de trabajo y ésta se mantiene estable, se introduce el reactor manteniendo el flujo de gas. El control de la temperatura del carbón activado se consigue a través de un termopar colocado en la parte superior del reactor

e introducido en la muestra. Una vez que la muestra alcanza la temperatura deseada se mantiene a esa temperatura durante 30 min.

La nomenclatura de las muestras sometidas a tratamiento térmico se recoge en la Tabla 3.6. Se corresponde con el nombre del carbón de partida (NC) seguido de un número, el cual indica la temperatura final del calentamiento.

3.3. CINÉTICA Y EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN

3.3.1. CINÉTICA DE ADSORCIÓN

Con el propósito de obtener las isothermas de adsorción de equilibrio, es necesario determinar previamente el tiempo de contacto entre las dos fases (adsorbente-disolución) que ha de transcurrir para que se alcance el equilibrio. Para ello se realizaron estudios cinéticos de adsorción, mediante la determinación de las curvas de concentración.

El procedimiento seguido en la obtención de las curvas cinéticas fue el siguiente: se prepara una disolución del adsorbato, partiendo siempre de la misma concentración inicial (30 mg L^{-1} cuando el adsorbato es naftaleno, 16 mg L^{-1} cuando es acenafteno, y 10 mg L^{-1} en el caso de fluoreno). La disolución de partida se almacenó en matraces topacio perfectamente sellados, para evitar posibles pérdidas por volatilización.

En un baño termostático, se colocan 100 mL de disolución en matraces topacio. Una vez alcanzada la temperatura de trabajo, 30°C , se extrae una alícuota de la muestra con el fin de comprobar la concentración inicial. A cada matraz se le añade una cantidad conocida de carbón activado (50 mg) y se conecta el sistema de agitación a 100 rpm. Este instante se corresponde con el momento inicial del experimento cinético, tomándose como tiempo cero.

Periódicamente se extraen alícuotas del sobrenadante de la disolución que se analizan por espectrofotometría de UV-VIS, previa calibración con disolución patrón. Se realizan medidas cada 30 minutos durante las primeras 8 horas, cada 60 minutos en las 10 horas siguientes y por último cada 24 horas, hasta alcanzar el régimen estacionario. Dado el pequeño volumen que se precisa para las medidas espectrofotométricas, y que las alícuotas extraídas se retornan a la disolución, se considera que el volumen de la misma permanece constante a lo largo de todo el experimento.

La cantidad adsorbida en cada instante t , q_t (mg g^{-1}), se calcula a través de la ecuación:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{M} \quad [3.14]$$

donde C_0 (mg L^{-1}) es la concentración inicial del adsorbato, C_t (mg L^{-1}) la concentración en fase líquida en el tiempo t , V (L) el volumen de la disolución, y M (g) la masa de adsorbente.

Respecto al error cometido en la determinación de la concentración, las pérdidas por volatilización de las disoluciones se consideran despreciables, puesto que se corrigen frente a un blanco de la disolución en ausencia del carbón activado. Además, medidas periódicas de los blancos indican que apenas se observan variaciones en la concentración de los mismos.

Se considera que se ha alcanzado el equilibrio en cada sistema cuando la diferencia entre dos medidas de absorbancia correspondientes a dos alícuotas consecutivas es igual o inferior al error de la técnica experimental empleada en la determinación de la concentración de la fase líquida (0,2 %).

3.3.2. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE EQUILIBRIO

Una vez determinado el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio, se determinan las isotermas de adsorción. El método más comúnmente utilizado en la bibliografía se conoce como método del punto-botella [LENG, 1997]. Este método consiste en poner en contacto cantidades crecientes del adsorbato con un volumen constante de disolución de adsorbible, cuya concentración inicial es conocida y constante (Figura 3.5).

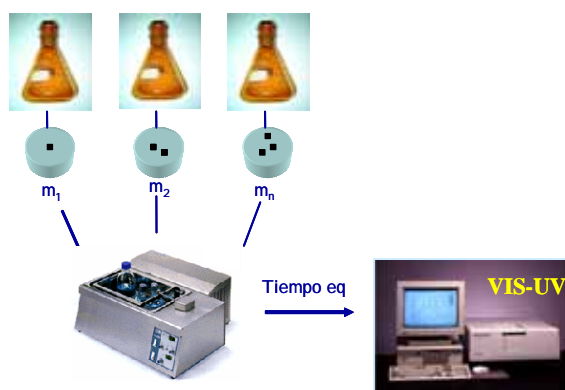


Figura 3.5. Esquema del dispositivo experimental para la obtención de isotermas de equilibrio en fase líquida.

El procedimiento seguido se describe a continuación: en una balanza de precisión $\pm 0,00001\text{g}$ se pesan diferentes cantidades de carbón activado (comprendidas entre 50 mg y 1 g) y se introducen en matraces topacio de 250 ml de capacidad, con cierre de vidrio para evitar evaporaciones. A estos matraces se les añade 100 ml de la disolución de adsorbible (naftaleno, fluoreno o acenafteno) a la respectiva concentración inicial. Los recipientes se agitan en un baño termostatzado a 30°C con una velocidad de agitación constante de 100 rpm, durante el tiempo requerido, en cada caso, para que se

alcance el equilibrio, el cual ha sido determinado previamente a partir de las medidas cinéticas.

Se incluyó, además, un testigo o blanco, constituido únicamente de la disolución de adsorbible, para comprobar la estabilidad de la disolución inicial y corregir la concentración ante posibles pérdidas por volatilización o adsorción en las paredes del recipiente. Una vez alcanzado el equilibrio, la concentración del adsorbato remanente en la disolución se determinó en un espectrofotómetro visible-ultravioleta Shimadzu 2501. La longitud de onda a la que se realizaron las medidas fue de 275,5 nm cuando el adsorbato es naftaleno, 290 nm cuando es acenafteno, y 263 nm en el caso de fluoreno.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. ADSORCIÓN DE NAFTALENO, ACENAFTENO Y FLUORENO

La evaluación de la adsorción de los hidrocarburos aromáticos policíclicos: naftaleno, acenafteno y fluoreno, se realizó empleando como adsorbentes dos carbones activados con distintas propiedades. El empleo de ambos adsorbentes permitió, por un lado, evaluar el efecto de la naturaleza del HAP en la capacidad de adsorción del carbón activado, y por otro, investigar el efecto de las propiedades del adsorbente en el proceso de retención. Para ello se seleccionaron los carbones Q y QS, siendo el primero de ellos un carbón activado comercial de naturaleza básica, mientras que QS fue obtenido por oxidación en vía húmeda del carbón activado Q con peroxodisulfato amónico (la descripción del procedimiento seguido se recoge en el Apartado 3.2.1).

Antes de abordar el estudio de la adsorción de estos tres hidrocarburos es necesario conocer las propiedades, tanto químicas como texturales, de los adsorbentes. A continuación se muestran los resultados obtenidos de dicha caracterización.

Caracterización de los carbones activados

La caracterización de la estructura porosa de los carbones activados fue llevada a cabo mediante adsorción de N_2 a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ y CO_2 a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Tal como se detalló en el Capítulo 3, el empleo de ambos gases permite la obtención de una caracterización complementaria y detallada de la microporosidad de los materiales estudiados.

En la Figura 4.1 se muestran las isothermas de adsorción de N_2 obtenidas para ambos carbones. Tal como se extrae de una primera valoración cualitativa, estos carbones activados son fundamentalmente microporosos, ya que presentan isothermas de tipo I según la clasificación BDDT. La oxidación con peroxodisulfato amónico -muestra QS- dio lugar a

un ligero descenso de la cantidad de nitrógeno adsorbido respecto a la del carbón de partida. La forma del ciclo de histéresis que presentan las isothermas de adsorción de ambos carbones activados, tipo H4, donde las ramas de adsorción y desorción son paralelas, revela que estos adsorbentes tienen poros preferentemente en forma de rendija [ROUQUEROL, 1999].

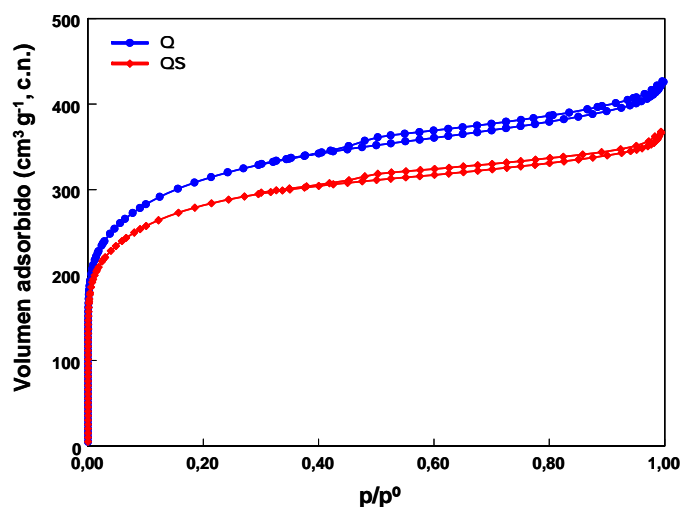


Figura 4.1. *Isothermas de adsorción de N_2 a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ de los carbones activados Q y QS.*

Aplicando los métodos BET y DFT a las isothermas de adsorción de N_2 se obtuvieron los parámetros texturales que se recogen en la Tabla 4.1. El ligero descenso del área superficial del carbón QS con respecto al Q, alrededor de un 9%, junto con los valores similares de volumen de microporos, indican de forma cuantitativa que la oxidación empleando un agente oxidante suave, como es el peroxodisulfato amónico, no provoca una alteración significativa de la porosidad del precursor.

Tabla 4.1. *Parámetros texturales obtenidos tras aplicar el método DFT y BET a las isothermas de adsorción de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ de los carbones activados Q y QS*

Muestra	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	V_{TOTAL} ($\text{p/p}^0 < 0,99$) ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	DFT		
			$V_{\text{micro. estrechos}}$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{micro. anchos}}$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{meso.}}$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
Q	1150	0,636	0,126	0,211	0,134
QS	1048	0,559	0,119	0,207	0,094

$V_{\text{micro. estrechos}}$ = volumen de microporos de diámetro: $\phi < 0,7 \text{ nm}$

$V_{\text{micro. anchos}}$ = volumen de microporos de diámetro: $0,7 \text{ nm} < \phi < 2 \text{ nm}$

Las isothermas de adsorción de CO_2 a $0\text{ }^\circ\text{C}$ se muestran en la Figura 4.2. La primera información que se obtiene de una exploración cualitativa de las mismas, es que la muestra oxidada presenta una mayor adsorción en todo el intervalo de presiones relativas, sugiriendo un mayor volumen de microporos.

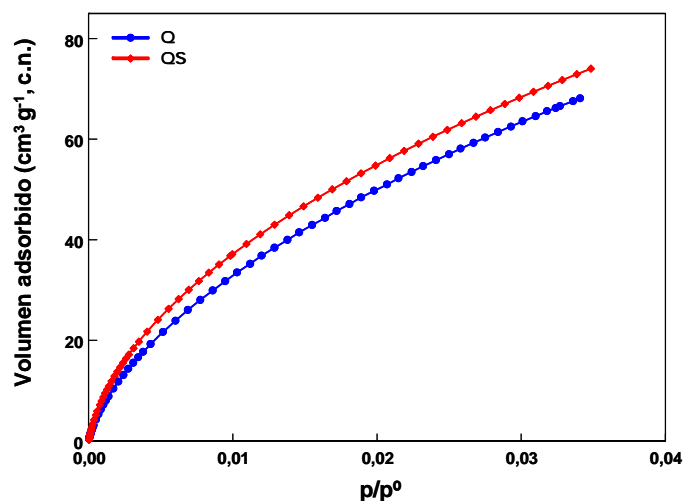


Figura 4.2. *Isothermas de adsorción de CO_2 a $0\text{ }^\circ\text{C}$ de los carbones activados Q y QS.*

El método DR aplicado a la zona de presiones relativas bajas de las isothermas de CO₂, se corresponde con el llenado de los microporos más estrechos. El intervalo de presiones relativas considerado fue de 10⁻⁶ - 10⁻³. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4.2. La oxidación condujo a la obtención de un carbón activado (QS) con un volumen de microporos estrechos -W₀- mayor que el que presenta el carbón de partida (Q), pero de tamaños similares al original, tal como revelan los semejantes valores obtenidos de tamaño medio de poro (parámetro L, calculado a partir de la ecuación de Stoeckli-Ballerini) y de la energía característica -E₀-.

Tabla 4.2. *Parámetros texturales del carbón activado de partida Q y del obtenido por oxidación (QS), aplicando el método DR a las isothermas de adsorción de CO₂ a 0 °C*

Muestra	S _{DR} (m ² g ⁻¹)	W ₀ (cm ³ g ⁻¹)	E ₀ (kJ mol ⁻¹)	L(nm)
Q	421	0,161	27,5	0,67
QS	521	0,199	27,7	0,66

Por otro lado, el tratamiento oxidativo del carbón activado de partida permite introducir grupos funcionales de carácter oxigenado en la matriz carbonosa, y emprender el estudio sobre el papel desempeñado por la química superficial del carbón activado en el proceso de adsorción de hidrocarburos aromáticos. La naturaleza de las distintas funcionalidades creadas fue estudiada por diferentes técnicas (análisis químico, punto de carga cero, XPS y análisis termogravimétrico) y se verá detalladamente en el Apartado 4.2. En esta primera parte se discutirán únicamente las variaciones en la composición y el carácter ácido/básico de los carbones activados como consecuencia del tratamiento de oxidación.

En la Tabla 4.3 se muestran los resultados obtenidos del análisis elemental y del punto de carga cero (pH_{PZC}). Tal como se esperaba, el

contenido en oxígeno de la muestra oxidada se incrementó notoriamente. Por otro lado, apenas se observó variación en el contenido en azufre de la muestra oxidada, indicando la ausencia de grupos funcionales de azufre (tipo sulfona, sulfóxido, etc.). Esto indica que el tratamiento con peroxodisulfato amónico únicamente conduce a la incorporación de grupos funcionales oxigenados.

Tabla 4.3. *Análisis químico y valor del punto de carga cero (pH_{PZC}) del carbón original y del carbón oxidado*

	% C	% H	% N	% S	% O	pH_{PZC}
Q	96,5	0,6	0,7	0,3	2,0	9
QS	86,0	0,5	0,6	0,4	12,4	2,4

Asimismo, la oxidación produce un cambio substancial en el carácter ácido/básico del carbón de partida, tal como se deduce a partir de los valores de punto de carga cero de ambas muestras. El carbón activado Q presenta un bajo contenido en oxígeno y un alto valor del pH_{PZC} , lo cual es indicativo del carácter básico del mismo, mientras que la muestra oxidada QS presenta un valor marcadamente ácido (pH_{PZC} 2,4). Este resultado indica que la mayoría de los grupos funcionales oxigenados creados tras la oxidación son de naturaleza ácida. Tal como se discutirá en el Apartado 4.2.2.1, un análisis más exhaustivo del carbón, utilizando diversas técnicas, confirmará la naturaleza ácida de las funcionalidades creadas durante la oxidación con peroxodisulfato amónico.

4.1.1. EFECTO DE LA NATURALEZA DEL HAP EN LA CAPACIDAD DE RETENCIÓN

Para llevar acabo este estudio, de la lista de HAP que aparecen como contaminantes prioritarios de la US-EPA (Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos) [US-EPA, 2008], se seleccionaron los tres hidrocarburos aromáticos policíclicos más solubles en agua [IUPAC-NIST, 2009]. Estos contaminantes orgánicos seleccionados difieren entre sí en sus propiedades físicas y en el número de anillos, o en la distribución de los mismos (Apartado 3.2.1). De tal forma que el compuesto más simple, naftaleno, se corresponde con el formado por dos anillos bencénicos fusionados. A continuación le siguen acenafteno y fluoreno, ambos compuestos están constituidos por tres anillos, dos ciclos de seis átomos de carbono y uno de cinco, distribuidos de forma diferente (Figura 4.3).

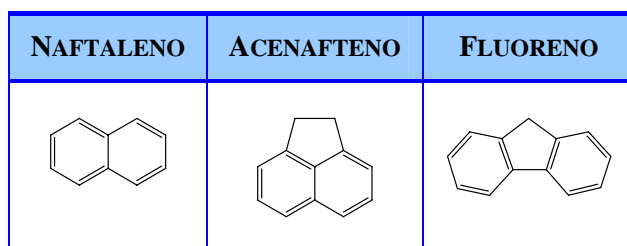


Figura 4.3. Estructura del naftaleno, acenafteno y fluoreno.

Antes de iniciar el estudio sobre la capacidad de adsorción de estos compuestos es necesario realizar estudios cinéticos que permitan determinar el tiempo necesario para que se alcance el equilibrio en cada sistema adsorbato-adsorbente. En la Figura 4.4 se muestran las curvas cinéticas de los tres contaminantes estudiados en el carbón Q. El hecho más significativo si se comparan las curvas de concentración obtenidas para los tres HAP, es la cinética tan lenta que presentan acenafteno y fluoreno en comparación con la de naftaleno.

Las curvas cinéticas pueden dividirse en tres tramos: el tramo inicial (zona 1) se corresponde con un descenso rápido de la concentración, de aproximadamente el 70 % en el caso de acenafteno y fluoreno, y del 80 % en el caso de naftaleno. Mientras que esta etapa inicial para el naftaleno concluye a las pocas horas, se requieren días en el caso de los otros dos hidrocarburos. A continuación, a partir de tiempos superiores a 120 horas en el caso de acenafteno y de fluoreno, y a partir de 2 horas en el caso de naftaleno, le sigue una etapa más lenta (zona 2), en la cual el adsorbato se va reteniendo de forma continuada hasta que finalmente se alcanza el equilibrio (zona 3), recogido en tiempos superiores a las 300 horas en el caso de acenafteno y de fluoreno, frente a las 7 horas en el caso del naftaleno. La disminución total de la concentración cuando se ha alcanzado el equilibrio es superior al 90 % para los tres compuestos aromáticos.

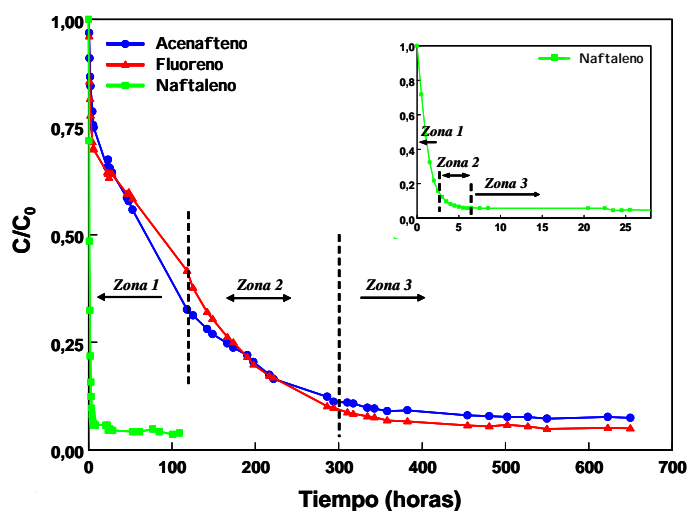


Figura 4.4. Evolución de la concentración de naftaleno, acenafteno, y fluoreno frente al tiempo, en el carbón activado Q. Se incluye detalle para naftaleno.

Para entender este comportamiento, es necesario tener en cuenta en primer lugar la naturaleza de los tres adsorbatos investigados y sus diferentes propiedades en función de su estructura.

Considerando los valores de coeficiente de partición octanol-agua de los compuestos estudiados (i.e., $\log K_{ow} = 3,53$, $4,17$ y $4,36$ para naftaleno, acenafteno y fluoreno, respectivamente), como una medida de su hidrofobicidad, cabría esperar que acenafteno y fluoreno presentaran cinéticas de adsorción más rápidas, como consecuencia de su mayor afinidad hacia la fase sólida del adsorbente (también de naturaleza hidrófoba). Sin embargo, los resultados cinéticos muestran una tendencia contraria, ya que la cinética de adsorción es más lenta que en el caso del naftaleno. Esto sugiere que existen otros parámetros a tener en cuenta además de la afinidad química del adsorbente, tales como las dimensiones moleculares o la estructura de los hidrocarburos aromáticos.

De acuerdo con la bibliografía, las dimensiones de acenafteno ($0,85 \times 0,92 \times 0,42$ nm) y fluoreno ($0,75 \times 1,14 \times 0,42$ nm) son superiores a la del naftaleno ($0,74 \times 0,92 \times 0,39$ nm) [SANDER, 1997]; esto parece indicar la existencia de impedimentos estéricos que dificultasen la difusión de los adsorbatos a través del entramado poroso del carbón activado, conduciendo a tiempos superiores de equilibrio, tal como se observa experimentalmente.

Una vez establecidos los tiempos de equilibrio, se obtuvieron las isothermas experimentales de adsorción a $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ de naftaleno, acenafteno y fluoreno, empleando como adsorbente el carbón activado Q, según el procedimiento experimental descrito en el Apartado 3.3.2. Los resultados se muestran en la Figura 4.5. Con el objeto de reflejar mejor la afinidad del adsorbato por la superficie del carbón, las concentraciones del adsorbato en el equilibrio se normalizaron respecto a la concentración de la disolución saturada correspondiente en cada caso (30 ppm en el caso de naftaleno, 16 ppm para acenafteno y 10 ppm para fluoreno) [CARROTT, 2005].

La capacidad de adsorción de acenafteno en el carbón Q es prácticamente similar a la de fluoreno y ambas ligeramente superiores a la de naftaleno. Esta diferencia es más notable en la zona de bajas concentraciones en disolución. Para poder explicar esta tendencia es necesario elucidar el mecanismo de adsorción, evaluando los distintos factores que pueden verse involucrados.

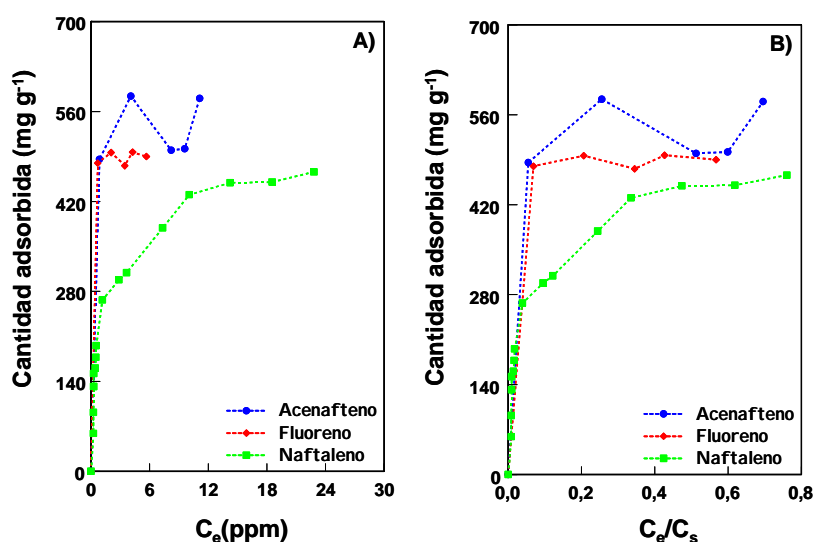


Figura 4.5. *Isotermas experimentales de adsorción, sin normalizar respecto a la concentración de la disolución saturada (A), y normalizadas respecto a ella (B), de naftaleno, acenafteno y fluoreno, con el carbón activado Q.*

Teniendo en cuenta la naturaleza no polar de los hidrocarburos aromáticos policíclicos estudiados, el mecanismo de adsorción más plausible según el modelo propuesto por Coughlin y Ezra [COUGHLIN, 1968] -y que sigue considerándose actualmente válido para explicar la adsorción de compuestos aromáticos [RADOVIC, 2000]-, se debe a interacciones de carácter dispersivo entre el carbón activado y el adsorbato. Según este mecanismo, las moléculas del adsorbato interaccionan con la superficie del carbón activado debido a su estructura poliaromática, involucrando

interacciones entre las regiones ricas en electrones, situadas en las capas grafénicas del carbón activado, con los electrones π del adsorbato.

Atendiendo a su estructura molecular, naftaleno y acenafteno poseen 10 electrones π , mientras que el fluoreno presenta 12 electrones π . Esto sugiere que el fluoreno tendría a priori mayor afinidad por la fase sólida del adsorbente, con mayor número de interacciones con la densidad π -electrónica del carbón activado. Sin embargo, en función de los resultados experimentales esto no parece traducirse en un aumento en la capacidad de retención de este compuesto frente a la del naftaleno y/o acenafteno. Por otro lado, la retención parece estar más relacionada con el número de anillos de los compuestos y su afinidad hacia la fase líquida (ver valores de solubilidad de la Tabla 3.5); así, fluoreno y acenafteno -sistemas de 3 anillos fusionados con puntos de ebullición de 279 y 294 °C, respectivamente- se retienen en igual proporción entre sí, siendo la adsorción mayor que la de naftaleno-compuesto formado por 2 anillos fusionados y punto de ebullición 218 °C-.

Además de las interacciones adsorbente-adsorbato, es necesario tener en cuenta la accesibilidad de estas moléculas al interior de la estructura porosa del carbón estudiado. Los datos obtenidos previamente, tras la realización de estudios cinéticos, sugerían la existencia de posibles restricciones del acenafteno para acceder a la misma fracción de la porosidad a la que accede el naftaleno. De esta forma aún siendo más favorable la adsorción -como en el caso de fluoreno, el cual posee un mayor número de electrones capaces de interaccionar con la superficie del carbón activado-, la limitación del mismo para acceder a dicha superficie provocaría una disminución en la cantidad retenida final.

Para corroborar estas hipótesis se realizaron las isotermas de CO₂ a 0 °C al carbón activado después de saturarlo con cada uno de los hidrocarburos aromáticos policíclicos evaluados (Figura 4.6). Los resultados

confirman que los contaminantes de mayor tamaño bloquean la porosidad del adsorbente.

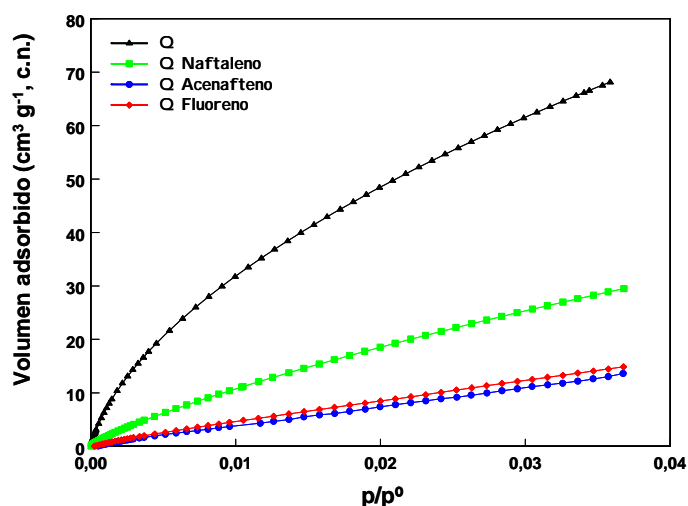


Figura 4.6. Comparación de las isoterma de adsorción de CO₂ a 0 °C del carbón activado Q saturado con los distintos hidrocarburos aromáticos policíclicos.

Las isoterma de adsorción de CO₂ del carbón Q saturado con acenafteño y con fluoreno son de tipo Henry, lo cual indica que la cantidad de gas adsorbido aumenta linealmente con la presión; es decir, que apenas hay fisisorción de gas en el carbón activado Q saturado con ambos compuestos, ya que el CO₂ se ve limitado para acceder a la microporosidad estrecha del carbón. Por otro lado, cuando el carbón se satura con naftaleno, si bien se observa un descenso brusco en la cantidad de CO₂ retenido, la isoterma presenta la curvatura característica en la zona de presiones relativas bajas, indicando que existe una fracción de microporos accesibles. La diferencia de volumen total adsorbido de CO₂, con respecto al volumen total adsorbido del carbón activado de partida no saturado, es significativa. En el caso de acenafteño y de fluoreno el descenso del volumen es aproximadamente del 80 %, mientras que cuando se satura el carbón

activado con naftaleno es de un 57 %. Estos datos parecen confirmar que mientras que en la muestra saturada con naftaleno se produce un bloqueo parcial de la microporosidad del adsorbente, cuando el carbón Q se agota con fluoreno y acenafteno, se bloquea completamente la estructura porosa del carbón.

Con el objeto de profundizar en el tipo de interacciones que tienen lugar entre estos hidrocarburos aromáticos policíclicos y el carbón activado Q, se realizó un análisis termogravimétrico a las muestras agotadas. En la Figura 4.7 se muestran los termogramas obtenidos de las muestras saturadas, junto con el del carbón original antes de la adsorción. El perfil de desorción obtenido para el carbón de partida se caracteriza por un único pico de desorción a temperaturas en torno a 80 - 100 °C, que se atribuye a la humedad retenida en la muestra. La ausencia de otros picos a temperaturas características en las que habitualmente se registra la evolución de grupos funcionales corrobora el carácter básico de este carbón [HAYDAR, 2000; BANDOSZ, 2006].

Independientemente del hidrocarburo aromático considerado, los perfiles de desorción correspondientes al carbón Q agotado poseen dos picos claramente diferenciados, en torno a 100 y 400 °C. Este último se atribuye a la desorción del contaminante aromático correspondiente, ya que no se observa en el carbón inicial no agotado. La relativamente elevada temperatura a la que tiene lugar la desorción, si se compara con los puntos de ebullición de estos compuestos (218, 278 y 294 °C para naftaleno, acenafteno y fluoreno, respectivamente), pone de manifiesto que la adsorción se produce en centros activos de alta energía (i.e., microporos).

El pico de desorción del carbón saturado con acenafteno aparece desplazado a temperaturas inferiores (340 °C) a las que se obtienen el del

fluoreno y naftaleno (412 y 426 °C, respectivamente), sugiriendo fuerzas de interacción con el carbón activado de carácter más débil.

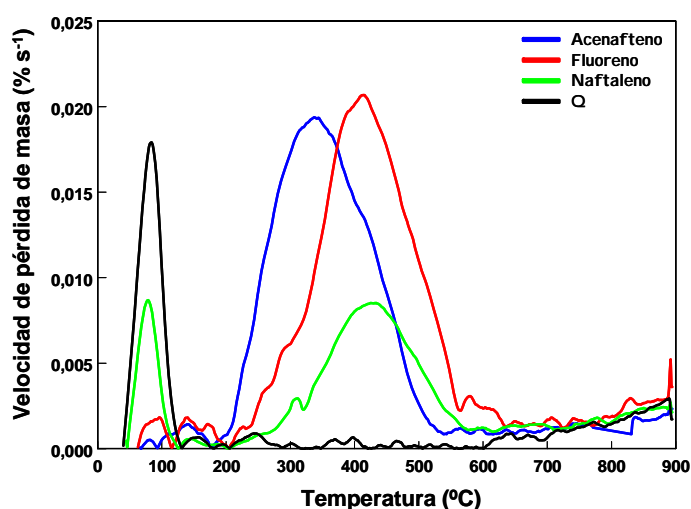


Figura 4.7. *Perfiles de desorción correspondientes al carbón activado Q antes (Q) y después de la saturación con los hidrocarburos aromáticos policíclicos (acenafteno, fluoreno, naftaleno).*

El hecho de que el pico de desorción del naftaleno aparezca a temperaturas superiores a las de acenafteno y fluoreno, puede atribuirse a sus dimensiones moleculares y accesibilidad a la porosidad del carbón activado. En el caso de naftaleno, la interacción es tan fuerte debido a que el tamaño de la molécula es el idóneo para entrar en una fracción de porosidad de menor tamaño -poros de mayor potencial de adsorción-, mientras que en el caso del acenafteno y fluoreno esta interacción se debilita debido a que se retienen en poros de mayor tamaño, y consecuentemente menos energéticos.

Por otro lado, el desplazamiento de la temperatura de desorción de acenafteno con respecto al fluoreno podría atribuirse a la diferencia en el número de electrones π que tienen ambos compuestos y/o a su grado de aromaticidad.

Por su composición y estructura, los hidrocarburos estudiados (naftaleno, acenafteno y fluoreno) poseen diferente grado de aromaticidad y número de electrones π . La aromaticidad de compuestos policíclicos se establece a partir de la regla de Clar [CLAR, 1964], puesto que la regla de Hückel ($4n+2$) solamente es aplicable a sistemas monocíclicos como el benceno. Dicha regla considera que el grado de aromaticidad en compuestos policíclicos está relacionado con el número de unidades bencénicas (sextetos- π) separadas de anillos adyacentes mediante enlaces simples C-C [PORTELLA, 2005]. Cuanto mayor sea el número de estructuras resonantes con anillos bencénicos, mayor es el grado de aromaticidad. Por tanto, naftaleno y acenafteno poseen un grado de aromaticidad similar (con 3 estructuras resonantes y 10 electrones π deslocalizados en un sistema que incorpora un único sexteto π), mientras que éste sería mayor para el fluoreno (con 12 electrones π , deslocalizados en 4 estructuras resonantes que incorporan hasta 2 sextetos π).

Por tanto, a pesar de que fluoreno y acenafteno poseen el mismo número de anillos y similares propiedades químicas, en cuanto a puntos de ebullición, afinidad por la fase líquida, etc., las interacciones del fluoreno con la superficie del carbón son más fuertes, lo que se traduce en un aumento de la temperatura de desorción (Figura 4.7).

4.1.2. EFECTO DE LA NATURALEZA DEL CARBÓN ACTIVADO EN LA CAPACIDAD DE RETENCIÓN

La química superficial del adsorbente es otro parámetro que puede controlar la capacidad de adsorción. Depende del contenido y naturaleza en heteroátomos, siendo los complejos superficiales de oxígeno los más frecuentes en los materiales de carbono. Estos determinan la carga de la superficie, su hidrofobicidad y la densidad electrónica de las capas

grafénicas [MORENO-CASTILLA, 2004]. Con el objeto de iniciar una primera exploración del efecto de la química superficial en la retención de los tres hidrocarburos aromáticos policíclicos, en este apartado se discutirá la capacidad de retención de dos adsorbentes (Q y QS), con propiedades texturales similares pero distintas propiedades químicas. Tal como se detalló anteriormente, el carbón QS ha sido obtenido por tratamiento oxidativo con ácido peroxodisulfato amónico (Apartado 3.2.1).

Inicialmente se evaluó el tiempo de equilibrio requerido para la adsorción de naftaleno, empleando los dos carbones activados estudiados, Q y QS. La Figura 4.8 muestra las curvas cinéticas obtenidas para ambos. Se puede apreciar que la concentración de naftaleno en disolución permanece constante transcurridos tres días, independientemente de las características ácido-básicas y de la composición química del carbón. Por este motivo, tanto para fluoreno como acenafteno se establecieron los mismos tiempos de equilibrio, determinados a partir de los estudios cinéticos en el carbón no oxidado (12 días), descritos en el apartado anterior.

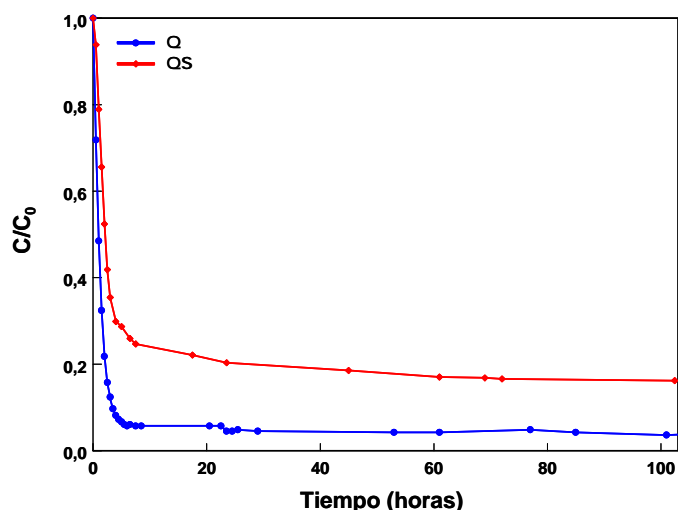


Figura 4.8. *Tendencia al equilibrio del naftaleno con los carbones activados Q y QS.*

Una vez establecido el tiempo de equilibrio, se realizaron las isothermas experimentales de adsorción de cada uno de los hidrocarburos en ambos carbones. De nuevo, las isothermas obtenidas se representan también normalizadas en cada caso respecto a la solubilidad del hidrocarburo.

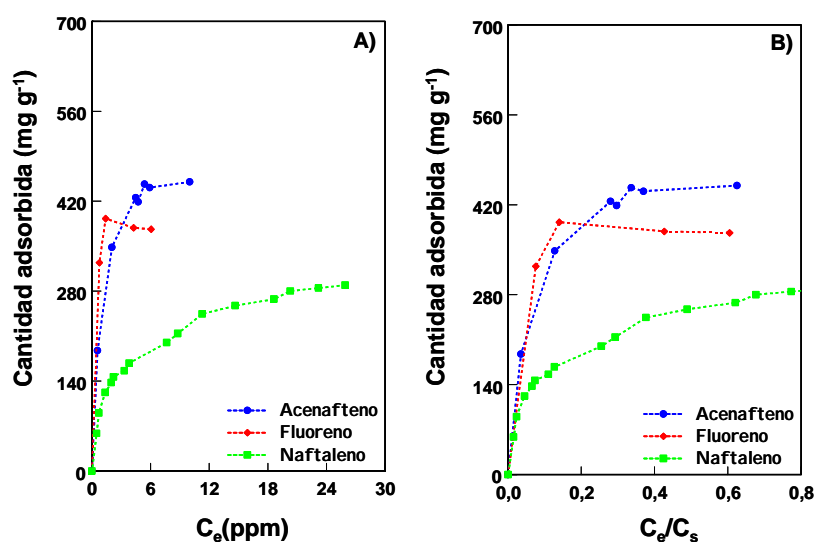


Figura 4.9. Isothermas experimentales de adsorción, sin normalizar respecto a la concentración de la disolución saturada (A), y normalizadas respecto a ella (B), de naftaleno, acenafteño y fluoreno, con el carbón activado QS.

De manera general, las isothermas experimentales de adsorción de los hidrocarburos aromáticos policíclicos obtenidas utilizando el carbón oxidado QS (Figura 4.9) siguen la misma tendencia que la observada para el carbón activado Q; en ambos adsorbentes la capacidad de adsorción varía según la serie naftaleno < fluoreno < acenafteño.

En la Figura 4.10 se muestra la comparación de las isothermas experimentales obtenidas para cada adsorbato, en los dos carbones activados estudiados. Se puede observar cómo todos los hidrocarburos aromáticos evaluados se retienen en menor cantidad cuando se emplea el carbón activado oxidado QS.

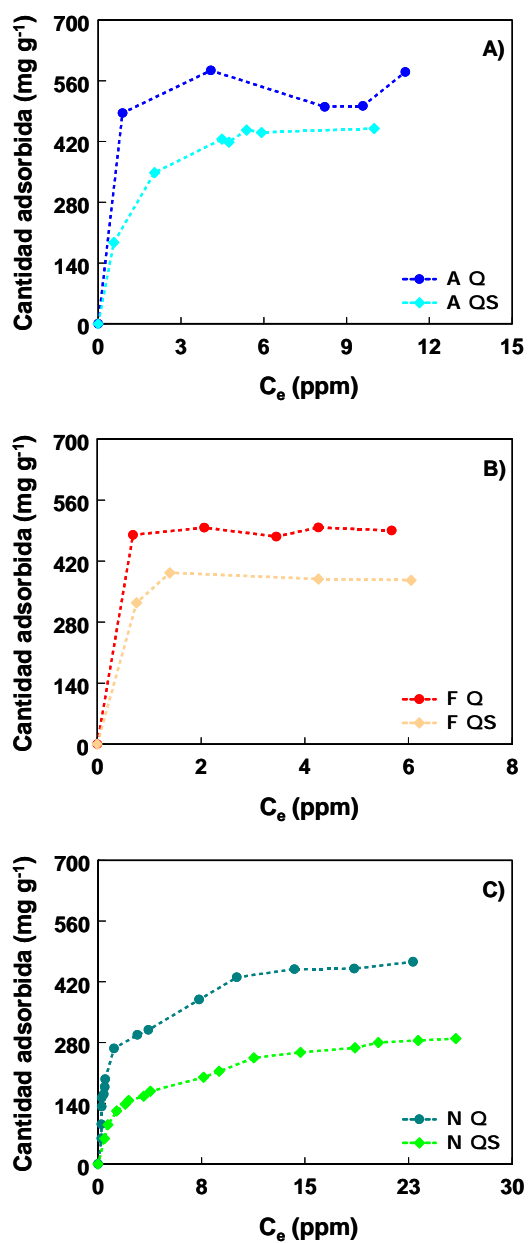


Figura 4.10. Comparación de las isothermas experimentales de adsorción de: A) acenafteño (A), B) fluoreno (F), C) naftaleno (N), obtenidas para los carbones activados Q y QS.

Tal como se discutió al inicio de este capítulo, ambos carbones presentan prácticamente las mismas propiedades texturales, puesto que la oxidación se llevó a cabo en condiciones suaves, lo cual no provocó una alteración significativa de la porosidad. Por tanto, estos resultados ponen de manifiesto que a pesar de la naturaleza apolar de los compuestos estudiados, y de la ausencia de interacciones específicas entre la superficie del carbón y los adsorbatos, la incorporación de grupos funcionales en el adsorbente afecta negativamente a la capacidad de adsorción.

Este comportamiento debe atribuirse, fundamentalmente, a dos factores. Tal como se mencionó anteriormente, el mecanismo más plausible de adsorción de hidrocarburos aromáticos sobre carbones activados discurre a través de interacciones de tipo π - π (dispersivas). Por otro lado, los grupos oxigenados creados en la superficie del carbón afectan a la densidad electrónica de las capas grafénicas, lo que influye sobre las interacciones dispersivas entre la superficie del carbón y las moléculas de adsorbato. Coughlin y Erza [COUGHLIN, 1968] propusieron que los grupos superficiales de oxígeno de carácter ácido, que están localizados en los bordes de las capas grafénicas, retiran densidad electrónica del sistema de electrones π del adsorbente, creando agujeros positivos en la banda de conducción π de las capas grafénicas. Esto conduce a una interacción más débil entre los electrones π de los anillos aromáticos de los hidrocarburos y los electrones π de las capas grafénicas del carbón oxidado, lo que hace disminuir la cantidad del contaminante orgánico adsorbida.

Por otro lado, la oxidación del carbón aumenta el carácter hidrofílico del carbón activado, y con ello la aparición de adsorción competitiva del agua por los centros de adsorción. Dadas las bajas concentraciones de HAP empleadas, el disolvente (i.e., agua) se encuentra en mayor proporción que los compuestos evaluados, por lo que no se puede despreciar el efecto de

adsorción competitiva del agua. Los grupos funcionales oxigenados establecen enlaces no dispersivos con las moléculas de agua (tipo puente de hidrógeno, van der Waals, etc.), creando agregados moleculares alrededor de los grupos funcionales situados a la entrada de los poros. De esta manera, el agua es capaz de desplazar a los HAP de los centros de adsorción, y/o de bloquear la entrada a los mismos, como consecuencia de la formación de estos agregados o clusters moleculares.

Con el fin de profundizar en el tipo de interacciones de adsorción se realizaron estudios termogravimétricos del carbón activado antes y después de la retención de los hidrocarburos. En la Figura 4.11 se muestran los perfiles de desorción obtenidos. Nuevamente, los picos de desorción centrados alrededor de 80 - 100 °C se atribuyen a la humedad de las muestras.

El perfil de desorción del carbón oxidado -QS- no agotado, muestra los picos característicos de descomposición de grupos funcionales oxigenados. Se observan dos picos, uno centrado a 200 °C y otro a temperaturas en torno a los 700 °C. Ambos picos no se observaban en el carbón no oxidado Q (Figura 4.7), confirmando que la creación de dichos grupos tiene lugar como consecuencia del proceso de oxidación.

En todas las muestras saturadas aparece un pico a una temperatura comprendida entre 200 - 500 °C, de diferente anchura e intensidad, según la naturaleza del compuesto retenido. Si bien el carbón oxidado presenta inicialmente un pico de baja temperatura que se solapa con la observada en las muestras saturadas, la intensidad de dicho pico de desorción es superior en las muestras saturadas; esto confirma que puede ser asignado inequívocamente a la desorción del compuesto retenido en cada caso.

El pico correspondiente a la desorción de naftaleno se detecta en torno a 360 °C, temperatura, en este caso, inferior a la que se obtenía en el

perfil de desorción del carbón activado Q saturado (426 °C) (Figura 4.7). Este desplazamiento hacia temperaturas inferiores en la muestra oxidada corrobora las interacciones de carácter más débil de este carbón, debido a la presencia de los grupos ácidos generados tras el proceso oxidativo.

En los casos del carbón saturado con acenafteno y fluoreno, se detecta una banda de desorción ancha y poco definida entre 300 y 400 °C. En ambos casos, el desplazamiento de las temperaturas de desorción con respecto a las obtenidas previamente para el carbón activado Q (máximos del perfil de desorción centrados en 340 y 412 °C para acenafteno y fluoreno, respectivamente), no es tan notorio como en el caso del naftaleno.

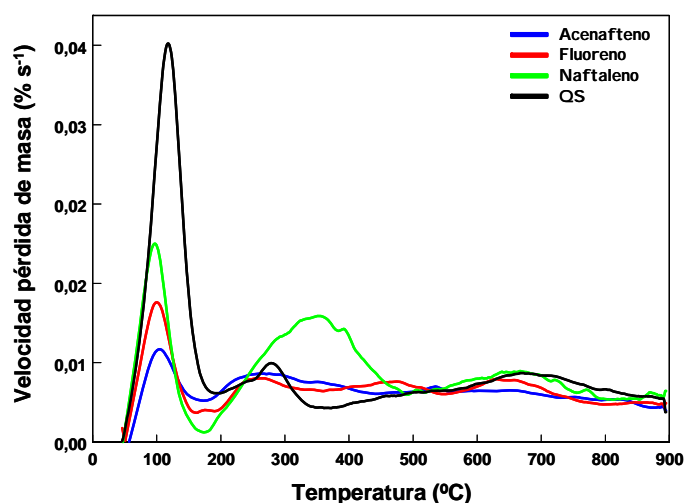


Figura 4.11. *Perfiles de desorción correspondientes al carbón activado oxidado (QS), antes y después de la saturación con los hidrocarburos aromáticos policíclicos.*

A lo largo de este capítulo se ha puesto de manifiesto la importancia tanto de las características del adsorbato como del adsorbente en el proceso de adsorción de HAP.

Por un lado, los estudios cinéticos realizados revelan la existencia de dificultades en la difusión a través del entramado poroso por parte de los hidrocarburos aromáticos policíclicos de mayores dimensiones, conduciendo a tiempos de equilibrio muy largos y capacidades de adsorción bajas.

Por otro lado, la química superficial desempeña una función muy importante en el proceso de adsorción de compuestos apolares. Se ha visto cómo dos carbones activados con un desarrollo textural similar pero distinta composición química y naturaleza ácido-base, difieren en su comportamiento a la hora de retener los mismos contaminantes orgánicos.

Recapitulando, los resultados obtenidos hasta el momento ofrecen una primera visión sobre cómo transcurre la adsorción de los hidrocarburos aromáticos policíclicos empleando como adsorbente un carbón activado. Pero se hace necesario un estudio mucho más exhaustivo, que permita reunir una información más completa sobre el proceso de adsorción. Es por este motivo que los epígrafes 2 y 3 de este capítulo de resultados sean asignados a la investigación del efecto de la química superficial y de la textura del adsorbente.

Los largos tiempos requeridos para alcanzar el equilibrio por acenafteno y fluoreno, junto con su baja solubilidad, hacen que estos compuestos se desestimen para proseguir con el estudio más exhaustivo sobre la influencia de las características del carbón activado en la retención de los hidrocarburos aromáticos policíclicos. De esta manera, se seleccionó el naftaleno como representante de esta familia de compuestos aromáticos. Es el más pequeño, en cuanto a tamaño molecular, y el contaminante más común presente tanto en aguas como en suelos [RISER-ROBERTS, 1998].

4.2. EFECTO DE LA QUÍMICA SUPERFICIAL EN LA ADSORCIÓN DE NAFTALENO

En el capítulo anterior se describió, de forma resumida, la importancia de la química superficial del adsorbente en el proceso de adsorción de hidrocarburos aromáticos policíclicos. A lo largo de este capítulo se discutirá en detalle el estudio realizado sobre este aspecto.

La evaluación del efecto de la química superficial en la adsorción de naftaleno fue llevada a cabo empleando dos carbones activados comerciales, Q y NC, con distintas propiedades físico-químicas. Tal como se vio en el capítulo anterior, Q es un carbón activado de naturaleza básica, el cual fue modificado por oxidación en vía húmeda empleando distintos agentes oxidantes. Por otro lado, el carbón activado NC posee carácter ácido por lo que fue sometido a tratamientos térmicos a varias temperaturas (450 y 850 °C) para modificar sus propiedades. La descripción de los procesos seguidos se detalla en el Apartado 3.2.

Para estudiar las modificaciones que los diferentes tratamientos tienen en los carbones activados Q y NC se procedió a la caracterización textural y química de los materiales obtenidos.

4.2.1. CARACTERIZACIÓN TEXTURAL DE LOS CARBONES ACTIVADOS

4.2.1.1. *Caracterización textural de la serie de carbones activados oxidados*

En las Figuras 4.12 y 4.13 se presentan las isothermas de adsorción de N₂ a -196°C y la distribución de tamaños de poro, respectivamente, de la serie obtenida por tratamientos oxidativos del carbón de partida.

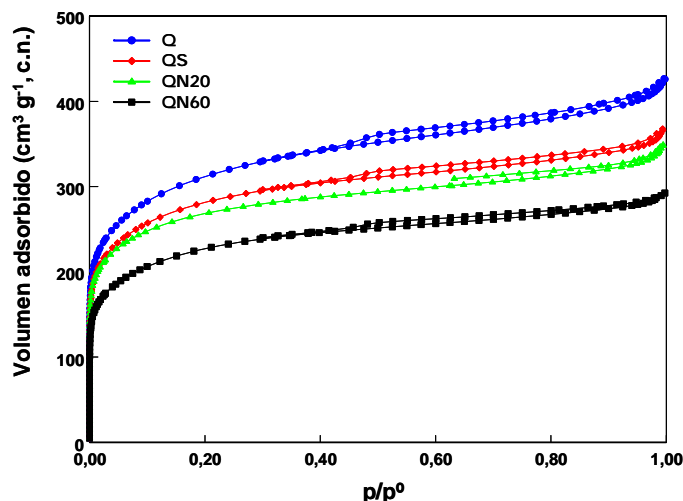


Figura 4.12. *Isotermas de adsorción de N₂ a -196 °C del carbón activado Q y la serie oxidada con diferentes reactivos.*

Todas las isothermas de adsorción de N₂ pertenecen al tipo I de la clasificación BDDT, indicando que, incluso tras el proceso de oxidación, los carbones son fundamentalmente microporosos; poseen además un ciclo de histéresis de tipo H4, donde las ramas de adsorción y desorción son paralelas, lo que es indicativo de mesoporos, preferentemente en forma de rendija [ROUQUEROL, 1999].

Tras la oxidación se aprecia un ligero descenso en la cantidad de nitrógeno adsorbido respecto a la del carbón sin modificar, Q, lo que indica una pequeña disminución del volumen total de poros. Este efecto es mucho más acusado en la muestra QN60, siendo la cantidad de nitrógeno adsorbida un 30 % inferior a la del carbón de partida.

En la Tabla 4.4 se recogen los parámetros texturales más significativos obtenidos mediante la aplicación de los métodos BET y DFT a las isothermas de adsorción de N₂. El análisis de los datos obtenidos indica que los cambios producidos en la textura porosa dependen de las condiciones de oxidación. Así, apenas hay diferencias significativas entre las propiedades

texturales de los carbones QS y QN20, siendo importantes para el carbón QN60. Oxidaciones en condiciones suaves (con peroxodisulfato amónico y ácido nítrico al 20 %) provocan un ligero descenso en el área superficial BET (9 y 13 %, respectivamente), mientras que cuando la oxidación se realiza con ácido nítrico de alta concentración (60 %), el descenso en el área superficial BET representa alrededor del 30 %.

Tabla 4.4. *Parámetros texturales obtenidos a partir de las isotermas de adsorción de nitrógeno a -196 °C de la serie de carbones activados obtenidos a partir de Q*

Muestra	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	V_{TOTAL} ($\text{p/p}^0 < 0,99$) ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	DFT		
			$V_{\text{micro. estrechos}}$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{micro. anchos}}$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{meso.}}$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
Q	1150	0,636	0,126	0,211	0,134
QS	1048	0,559	0,119	0,207	0,094
QN20	1003	0,532	0,139	0,160	0,082
QN60	843	0,447	0,089	0,153	0,091

$V_{\text{micro. estrechos}}$ = volumen de microporos de diámetro: $\phi < 0,7 \text{ nm}$

$V_{\text{micro. anchos}}$ = volumen de microporos de diámetro: $0,7 \text{ nm} < \phi < 2 \text{ nm}$

Con objeto de obtener la distribución de tamaño de poro de los carbones empleados, se aplicó el método DFT a las isotermas de adsorción de nitrógeno. De acuerdo con la clasificación anteriormente mencionada en el Apartado 3.1.1.1, se dividió la curva acumulada de volumen de poros en tres tramos, correspondientes a poros de diámetro menor de 0,7 nm (microporos estrechos), diámetro entre 0,7 y 2 nm (microporos anchos) y entre 2 y 50 nm (mesoporos). Tal como se muestra en la Figura 4.13, la oxidación con ácido nítrico al 60 % es la que produce los cambios más drásticos, pues afecta a todos los tamaños de poro.

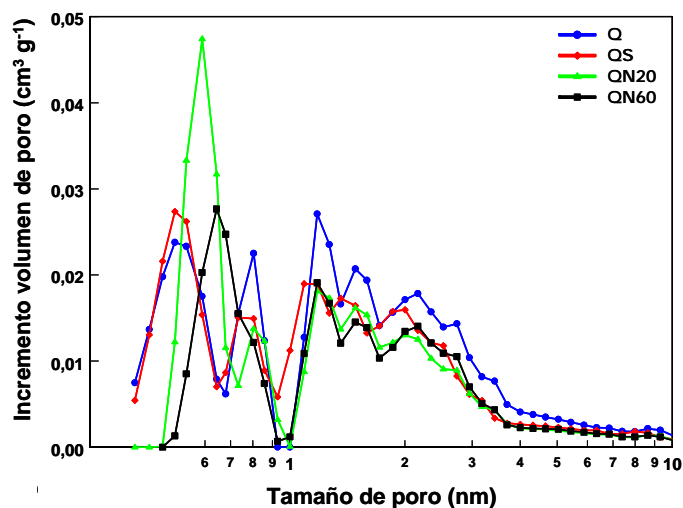


Figura 4.13. Distribución de volumen de poros en los carbones activados empleados, aplicando el método DFT a las isothermas de adsorción de N_2 a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Las isothermas de adsorción de CO_2 a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Figura 4.14) permiten realizar un análisis más exhaustivo de la microporosidad, complementando la información aportada por los datos de adsorción de N_2 .

Es interesante destacar que todas las muestras oxidadas presentan mayor adsorción de CO_2 a presiones relativas bajas que el carbón de partida Q, lo que implica la existencia de un mayor volumen de microporos de menor tamaño. Por otro lado, la isoterma de adsorción de CO_2 de QN60 se cruza con la del carbón Q a presiones relativas por encima de 0,015, lo que indica un menor volumen de microporos de mayor tamaño. Las isothermas de las muestras QS y QN20 son prácticamente superponibles en todo el intervalo de presiones relativas, lo que confirma que ambos materiales obtenidos con distintos agentes oxidantes poseen características texturales similares.

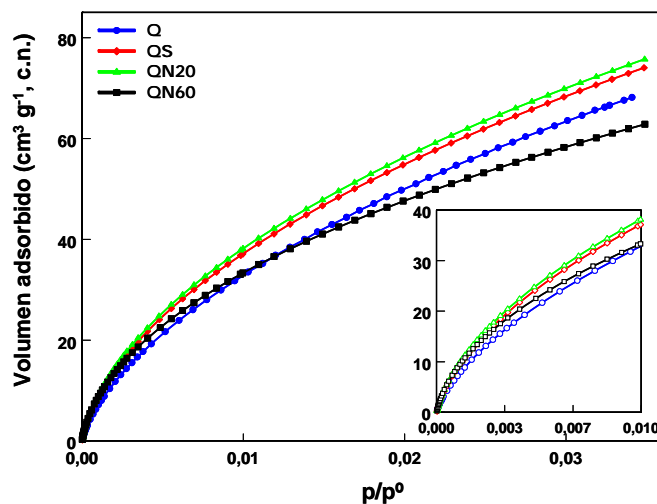


Figura 4.14. *Isotermas de adsorción de CO₂ a 0 °C de los carbones activados de la serie Q.*

El método DR aplicado a la zona de presiones relativas bajas de la isoterma de CO₂, se corresponde con el llenado de los microporos más estrechos [RODRÍGUEZ-REINOSO, 1984]. En este trabajo se ha considerado el intervalo entre 10^{-6} y 10^{-3} de presión relativa. Los resultados se muestran en la Tabla 4.5.

Tabla 4.5. *Parámetros texturales de los carbones activados oxidados con diferentes reactivos, obtenidos aplicando el método de DR a las isotermas de adsorción de CO₂ a 0 °C*

Muestra	S_{DR} (m ² g ⁻¹)	W_0 (cm ³ g ⁻¹)	E_0 (kJ mol ⁻¹)	L(nm)
Q	421	0,161	27,5	0,67
QS	521	0,199	27,7	0,66
QN20	490	0,187	28,3	0,64
QN60	426	0,163	29,0	0,62

Los carbones QS y QN20 presentan un mayor valor del volumen de microporos estrechos $-W_0-$ que el carbón de partida. Por otro lado, los altos valores del parámetro E_0 , indican que se produce un ligero estrechamiento en los microporos como consecuencia de la oxidación, lo que también puede observarse en el parámetro L (tamaño medio de poro), calculado mediante la ecuación de Stoeckli-Ballerini [STOECKLI, 1991]. Este hecho se puede apreciar claramente en la Figura 4.15, que recoge la distribución de tamaños de microporos obtenida a partir del método DRS aplicado a las isothermas de adsorción de CO_2 .

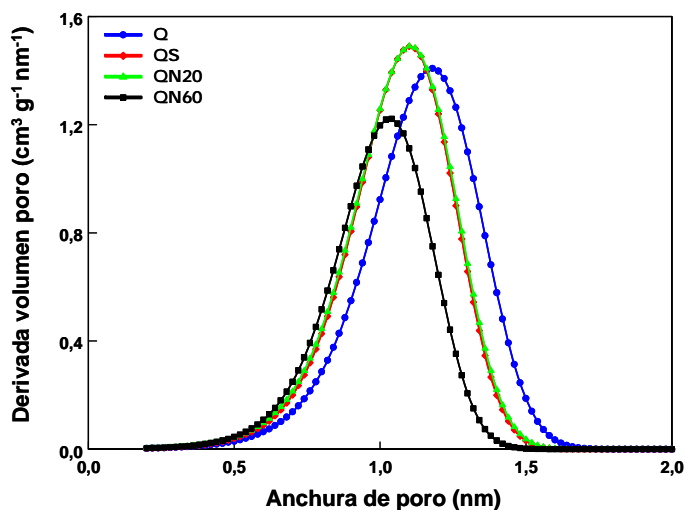


Figura 4.15. Distribución de microporos evaluada por el método DRS aplicado a las isothermas de adsorción de CO_2 a 0°C de la serie Q.

4.2.1.2. Caracterización textural de la serie de carbones activados tratados térmicamente

En la Figura 4.16 se recogen las isothermas de adsorción de N_2 a -196°C , de la serie obtenida por tratamiento térmico de un carbón activado de naturaleza ácida, NC. Las isothermas de N_2 se pueden describir como tipo

I/IV según la clasificación BDDT, indicando que son muestras microporosas con un gran desarrollo de mesoporosidad. En todas ellas se aprecia un ciclo de histéresis a presiones relativas superiores a 0,5, poniendo de manifiesto que la mesoporosidad no se destruye con el tratamiento térmico.

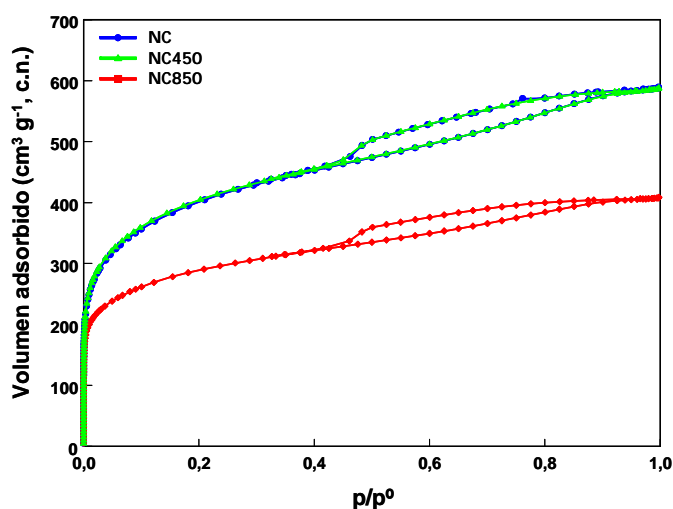


Figura 4.16. *Isotermas de adsorción de N_2 a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ del carbón activado NC y la serie obtenida por tratamiento térmico.*

A la vista de los resultados obtenidos, es importante resaltar que el tratamiento térmico a $450\text{ }^{\circ}\text{C}$, muestra NC450, no provocó ninguna modificación en las propiedades texturales del carbón activado, puesto que sus isotermas de adsorción de nitrógeno son totalmente superponibles. En cambio, cuando el tratamiento es llevado a cabo a $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ (muestra NC850) se aprecia un descenso brusco del volumen adsorbido (ca., 30 %).

Los parámetros texturales obtenidos a partir de las isotermas de adsorción de N_2 (Tabla 4.6) confirman esta tendencia. Mientras que las muestras NC y NC450 poseen valores prácticamente idénticos de área superficial y volúmenes de poro, no ocurre lo mismo con el carbón tratado a alta temperatura. En este caso, se observa un descenso del área superficial de

alrededor de un 30 %, del volumen de microporos de un 26 % y el volumen de mesoporos experimentó una reducción del 36 %. Este comportamiento se atribuye a la eliminación de una gran cantidad de volátiles durante el calentamiento a alta temperatura de este carbón.

Tabla 4.6. *Parámetros texturales obtenidos a partir de las isotermas de adsorción de nitrógeno a -196 °C, de la serie de carbones activados obtenidos a partir del NC*

Muestra	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	V_{TOTAL} ($\text{p/p}^0 < 0,99$) ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	DFT		
			$V_{\text{micro. estrechos}}$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{micro. anchos}}$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{meso.}}$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
NC	1477	0,908	0,119	0,283	0,374
NC450	1488	0,905	0,132	0,276	0,372
NC850	1064	0,630	0,156	0,145	0,239

$V_{\text{micro. estrechos}}$ = volumen de microporos de diámetro: $\phi < 0,7 \text{ nm}$

$V_{\text{micro. anchos}}$ = volumen de microporos de diámetro: $0,7 \text{ nm} < \phi < 2 \text{ nm}$

La microporosidad estrecha fue evaluada a partir de las isotermas de CO_2 a 0 °C (Figura 4.17). Los parámetros más relevantes obtenidos tras la aplicación del método DR se recogen en la Tabla 4.7.

Tabla 4.7. *Parámetros texturales obtenidos a partir de las isotermas de adsorción de CO_2 a 0 °C, de la serie de carbones activados obtenidos a partir del NC*

Muestra	S_{DR} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	W_0 ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	E_0 (kJ mol^{-1})	$L(\text{nm})$
NC	474	0,181	26,8	0,70
NC450	449	0,172	26,9	0,70
NC850	492	0,188	30,1	0,58

Al igual que sucedía en las isothermas de N_2 , las isothermas de CO_2 de las muestras NC450 y NC son prácticamente idénticas. Sin embargo, la muestra NC850 presenta una mayor adsorción en todo el intervalo de presiones relativas, sugiriendo que se haya producido una apertura de poros y/o creación de nueva porosidad durante la desvolatilización a alta temperatura.

El análisis de los datos por DR (Tabla 4.7) confirma este estrechamiento en los microporos tras el tratamiento a 850 °C, tal como se deduce de los valores de energía y del diámetro medio de poro (L). Este hecho se confirma, además, con la distribución de tamaños de microporo obtenida por el método DRS (Figura 4.18).

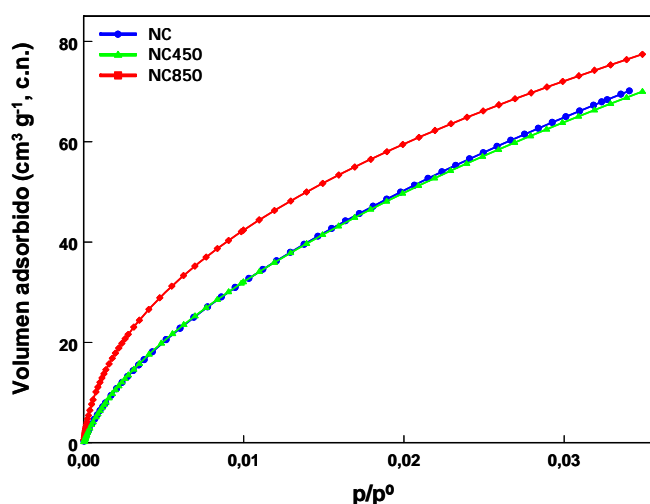


Figura 4.17. *Isothermas de adsorción de CO_2 a 0 °C, de la serie de carbones obtenida por tratamiento térmico del carbón activado NC.*

En resumen, estos resultados ponen de manifiesto que la porosidad del carbón activado de partida no se modifica cuando se somete a un tratamiento térmico a temperaturas moderadas (450 °C) en atmósfera inerte; sin embargo, el tratamiento a 850 °C produce un descenso del área

superficial y volúmenes de poro (micro y mesoporosidad) evaluados por N_2 ; un análisis más exhaustivo de la microporosidad de esta muestra indica un aumento significativo de la microporosidad estrecha del material tratado a alta temperatura.

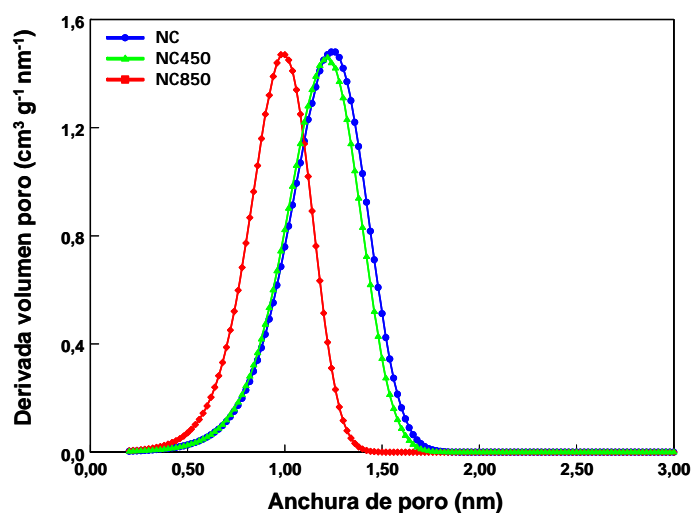


Figura 4.18. Distribución de microporos evaluada por el método DRS aplicado a las isotermas de adsorción de CO_2 a 0 °C, de la serie NC.

4.2.2. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DE LOS CARBONES ACTIVADOS

La modificación de la química superficial mediante la creación de grupos funcionales (oxidación en vía húmeda con agentes oxidantes) o a través de la eliminación de los mismos (tratamiento térmico) permite investigar el papel que juegan estas funcionalidades en el proceso de adsorción de naftaleno. Por tanto, se requiere una etapa previa de caracterización de los mismos antes de evaluar la capacidad de retención del contaminante.

4.2.2.1. Caracterización química de la serie de carbones activados oxidados

En el Apartado 4.1 se introdujo una breve caracterización de la química superficial de los carbones activados Q y QS. En este capítulo se complementa la información con un análisis en detalle del tipo de funcionalidades generadas y/o eliminadas en las series de carbones modificados.

En la Tabla 4.8 se recogen los resultados del análisis elemental de los carbones activados obtenidos por oxidación con ácido nítrico de distinta concentración, junto con los valores del punto de carga cero (pH_{PZC}). Como era previsible, el contenido de oxígeno se incrementa notablemente con la oxidación, obteniéndose el valor más alto en el caso de la muestra tratada con ácido nítrico al 60 %. De igual manera, se aprecia un ligero ascenso en el contenido de nitrógeno, siendo este efecto más marcado en el carbón QN20. Este incremento, en comparación con el del oxígeno, no es tan significativo, de tal forma que mayoritariamente se generan grupos funcionales C-O y no C-N.

El carácter ácido-básico de un carbón activado se puede relacionar con su contenido en grupos funcionales y con el punto de carga cero. Así, carbones con altos contenidos en oxígeno presentan generalmente un valor bajo del punto de carga cero, indicando que la mayoría de las funcionalidades creadas por oxidación son de carácter ácido. En cambio, el carácter básico de un carbón se refleja por altos valores del punto de carga cero, a menudo relacionado con bajos contenidos en oxígeno.

El carbón original Q es el que presenta menor contenido en oxígeno, lo que denota su carácter básico, corroborado por el alto punto de carga cero. A medida que este carbón es oxidado, se aprecia un descenso en el valor del punto de carga cero, con lo que se pone de manifiesto la naturaleza ácida de

los grupos funcionales oxigenados creados en la superficie. El carbón activado QN60 presenta un contenido en oxígeno superior al del QS, sin embargo, ambos tienen el mismo valor del punto de carga cero. Este hecho es indicativo de las diferencias entre la naturaleza de los grupos superficiales oxigenados creados en las muestras QS y QN60.

Tabla 4.8. *Análisis químico y pH_{PZC} del carbón original Q y de los carbonos obtenidos por oxidación: QS, QN20 y QN60*

	Análisis elemental (en base seca)						pH _{PZC}
	(% masa)					(% atómico)	
	C	H	N	S	O	O	
Q	96,5	0,6	0,7	0,3	2,0	1,5	9,0
QS	86,0	0,5	0,6	0,4	12,4	9,7	2,4
QN20	86,9	0,5	1,3	-	11,3	8,8	3,5
QN60	79,5	0,6	1,1	0,2	18,5	14,7	2,4

La naturaleza de las funcionalidades creadas con la oxidación se estudió de forma tanto cualitativa como cuantitativa mediante XPS. La deconvolución del pico de alta resolución C_{1s} permite la identificación de distintos grupos superficiales oxigenados que presenten enlaces del tipo C-O, [MOULDER, 1992; TERZYK, 2001]. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4.9.

El carbón de partida presentó una baja variedad y densidad de grupos funcionales oxigenados -mayoritariamente de tipo fenol-, lo cual está de acuerdo con los resultados del análisis elemental. Por otro lado, la oxidación generó una amplia variedad de grupos funcionales del tipo quinona, fenólicos y carboxílicos.

La comparación del contenido en oxígeno obtenido por XPS y el determinado por análisis elemental, permite obtener información sobre cómo

es la distribución de los grupos funcionales oxigenados. De esta manera, se establece que cuanto más pequeña sea la diferencia existente entre ambos valores ($\% O_{\text{xps}} - \% O_{\text{análisis}}$), más homogénea será la distribución de los grupos oxigenados [DE LA PUENTE, 1998]. En el caso de los carbones activados Q, QS y QN20, esta diferencia es positiva (i.e., 2,1, 2,7, 1,4, para los carbones Q, QS, QN20, respectivamente), lo cual indica que los grupos oxigenados están localizados preferentemente en la superficie más externa de los carbones activados. Por el contrario, en el caso del carbón activado QN60, el valor obtenido es negativo (i.e., -0,9), de lo que se concluye que en este caso los grupos oxigenados se encuentran principalmente en la matriz del carbón.

Tabla 4.9. Composición superficial de grupos funcionales oxigenados, determinada mediante XPS, de la serie Q

Asignación grupos superficiales	Energía de enlace (eV)	Q (% at.)	QS (% at.)	QN20 (% at.)	QN60 (% at.)
(C-O-) Fenólicos, éteres	285,5 - 285,9	3,6	5,3	5,3	4,3
(C=O) Carbonilos, quinonas	287,0 - 287,3	-	2,1	2	1,7
(COO) Carboxilos, ésteres	288,7 - 289,5	-	3,2	1,5	3,2
Contenido en oxígeno total (O_{xps} , %)	-	3,6	12,4	10,2	13,8

La identificación de la naturaleza química de los carbones activados usados se complementó realizando un estudio de las funcionalidades por desorción térmica programada (DTP). La interpretación de los perfiles de desorción térmica, en cuanto a la temperatura de descomposición y la naturaleza del gas desorbido, proporciona información útil sobre el tipo de funcionalidades presentes en la superficie del carbón. En este trabajo, los

gases desorbidos se detectaron mediante un espectrómetro de masas acoplado a la termobalanza. La cantidad de cada gas desorbido fue cuantificada previa calibración del espectrómetro de masas con gases puros.

La Figura 4.19 muestra los perfiles de pérdida de masa de los carbones, distinguiéndose varios picos de desorción. El primero de ellos, a temperatura en torno a 100 °C, puede atribuirse a la presencia de humedad, como agua fisisorbida en el carbón. El carbón QN60 presenta una mayor desorción de agua, hecho que es coherente, ya que la oxidación aumenta el carácter hidrofílico de los carbones [KANEKO, 1995].

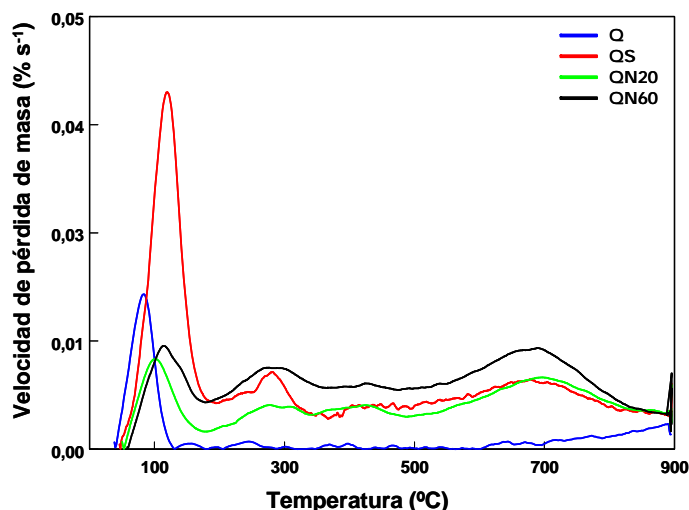


Figura 4.19. *Perfiles de desorción correspondientes a los carbones activados de la serie Q.*

El resto de picos, comprendidos entre 200 y 800 °C, proceden de la descomposición de los grupos funcionales creados como consecuencia de la oxidación, puesto que no aparecen en el carbón de partida. Estos resultados se corroboran con la cuantificación e identificación de los gases desorbidos mediante DTP-MS y IRTF.

Los gases detectados por DTP-MS fueron H_2O (m/z 18), CO (m/z 28) y CO_2 (m/z 44). La Figura 4.20.A muestra la evolución del perfil de desorción del agua, que aparece a temperaturas por encima de 100°C y que se atribuye al agua fisisorbida. La cantidad de agua desorbida aumenta con el grado de oxidación de los carbones, siendo mayor en la muestra QN60, puesto que la oxidación implica un aumento del carácter hidrofílico de los mismos. El perfil de desorción presenta una cola pronunciada -fundamentalmente en los carbones oxidados-, lo que se corresponde con la desorción de agua pirolítica procedente de la descomposición de grupos funcionales, a través de reacciones de deshidratación de grupos carboxílicos vecinos, o de condensación de grupos fenólicos [HAYDAR, 2000].

Los perfiles de desorción de CO_2 (Figura 4.20.B) obtenidos, presentan diferencias importantes en la serie de muestras oxidadas. Los carbones QN60 y QN20 presentan un máximo en torno a 560°C , con un hombro alrededor de 880°C . Sin embargo, para QS se observan dos máximos, uno en torno a 400°C y otro alrededor de 650°C . La evolución de CO_2 a bajas temperaturas (alrededor de 400°C) se puede atribuir a ácidos carboxílicos, mientras que la que se produce a temperaturas más altas (alrededor de 625°C) se atribuye a anhídridos carboxílicos y lactonas [OTAKE, 1993].

La desorción de CO (Figura 4.20.C) se produce a elevadas temperaturas (en torno a 900°C en todos los carbones), lo que indica que se produce por la descomposición de grupos estables térmicamente. De acuerdo con la bibliografía, se pueden asignar a grupos fenólicos, carbonilos, quinonas e hidroquinonas [FANNING, 1993]. Es interesante destacar la evolución de gases en el carbón de partida, donde la cantidad de CO desorbida es mayor que la de CO_2 . Este resultado confirma los resultados obtenidos por XPS, que indican la presencia de grupos de tipo quinona.

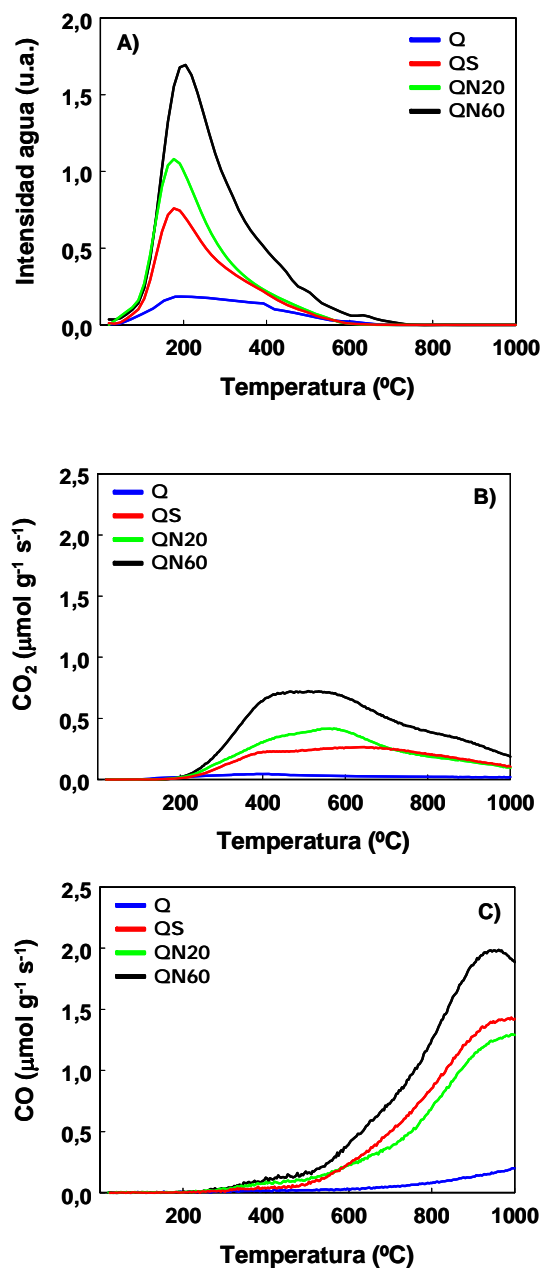


Figura 4.20. Perfiles de desorción de: A) agua, B) CO₂, y C) CO, de los carbones oxidados.

La cuantificación de los gases (CO y CO₂) desorbidos se recoge en la Tabla 4.10. La muestra obtenida por tratamiento con ácido nítrico concentrado, QN60, presenta un mayor número de grupos de naturaleza ácida (i.e., ácidos carboxílicos) que la muestra obtenida por tratamiento con ácido peroxodisulfato amónico, QS, tal como se extrae de la menor proporción entre los gases CO y CO₂ que presenta (Tabla 4.10). Estas diferencias indican que en función del agente oxidante utilizado, se pueden obtener grupos funcionales de distinta naturaleza. Este hecho se corrobora a partir del contenido en oxígeno de las muestras (Tabla 4.8).

Tabla 4.10. *Concentraciones de CO y CO₂ emitidas en los carbones estudiados, medidas durante la desorción a temperatura programada*

	CO	CO ₂	Proporción
	($\mu\text{mol g}^{-1}$)	($\mu\text{mol g}^{-1}$)	CO / CO ₂
Q	365	122	3,0
QN20	2117	838	2,5
QN60	3217	1580	2,0
QS	2368	688	3,4

Un hecho significativo es que la muestra QS posee el mismo valor de pH_{PZC} que la muestra QN60, a pesar de poseer menor cantidad de oxígeno y de grupos funcionales que descomponen térmicamente liberando CO₂. Es decir, la oxidación con peroxodisulfato amónico da lugar a la creación de una menor proporción de grupos funcionales, que en cambio poseen un carácter ácido muy fuerte, mientras que el uso de ácido nítrico al 60 % produce un mayor número de grupos funcionales de naturaleza ácida más débil.

En la literatura se han descrito resultados similares acerca de la creación de grupos funciones de distinto carácter ácido-base, en función de la utilización de ácido nítrico y peroxodisulfato amónico en la oxidación de carbones activados obtenidos a partir de huesos de aceituna [MORENO-CASTILLA, 2000]. Estos resultados parecen deberse a la existencia de funcionalidades en estructuras conjugadas (grupos oxigenados adyacentes a grupos carboxílicos), que incrementan el carácter ácido de los mismos debido a estructuras resonantes y/o efectos inductivos.

4.2.2.2. Caracterización química de la serie de carbones activados tratados térmicamente

En la Tabla 4.11 se recogen los valores obtenidos, correspondientes al análisis elemental de las muestras tratadas térmicamente y al valor del punto de carga cero. El tratamiento térmico a 850 °C provoca una disminución del contenido en oxígeno, de hasta un 70%, lo que se traduce en un aumento en el pH_{PZC} . Por otro lado, el tratamiento a 450 °C reduce el contenido en oxígeno en un 40 %, mientras que apenas se modifica ligeramente el pH_{PZC} . De acuerdo con la literatura, los grupos ácidos son más lábiles (i.e., se eliminan a temperaturas más bajas) [BANDOSZ, 2006], lo que justifica la tendencia al alza del pH_{PZC} de los carbones tratados.

Tabla 4.11. Análisis químico y pH_{PZC} del carbón original NC y de los carbones obtenidos por tratamiento térmico, NC450 y NC850

	Análisis elemental (en base seca)					pH_{PZC}
	(% masa)				(% atómico)	
	C	H	N	O	O	
NC	84,1	2,8	0,4	12,7	10,2	3,1
NC450	89,2	2,5	0,5	7,8	6,1	3,5
NC850	94,5	0,9	0,6	4,0	3,1	7,8

La naturaleza de estas funcionalidades se evaluó por XPS (Tabla 4.12). El carbón activado de partida presenta una gran variedad de grupos funcionales, tanto del tipo quinona, como fenólicos y carboxílicos, lo cual está en concordancia con su naturaleza ácida, tal como apuntaba el porcentaje en oxígeno y el valor del pH_{PZC} . En este caso, las diferencias entre el contenido en oxígeno determinados por análisis elemental (Tabla 4.11) y XPS (Tabla 4.12) indican que los grupos funcionales oxigenados se encuentran principalmente en la superficie en los tres carbones activados.

Tabla 4.12. Composición superficial de grupos funcionales oxigenados, determinada mediante XPS, de la serie NC

Asignación grupos superficiales	Energía de enlace (eV)	NC (% at.)	NC450 (% at.)	NC850 (% at.)
(C-O-) Fenólicos, éteres	285,5 - 285,9	6,88	6,05	4,33
(C=O) Carbonilos, quinonas	287,0 - 287,3	1,84	2,15	-
(COO) Carboxilos, ésteres	288,7 - 289,5	1,30	-	-
O_{xps}	-	13,0	8,4	4,7

El calentamiento a 450 °C elimina completamente los grupos carboxílicos, mientras que se mantienen las funcionalidades más estables, tipo quinona y fenol. El calentamiento a temperaturas más altas conduce a una eliminación casi completa de las funcionalidades, quedando únicamente grupos del tipo fenólico, aunque también se aprecia una reducción considerable de los mismos (ca., 37 %) respecto a la cantidad que presentaba el carbón activado en el estado inicial.

Con objeto de profundizar en el tipo de funcionalidades modificadas por el tratamiento térmico, se obtuvieron los perfiles de desorción térmica. Al igual que se procedió para la serie de carbones activados procedentes de

la oxidación de Q, los gases desorbidos se detectaron y cuantificaron mediante un espectrómetro de masas acoplado a la termobalanza (Figura 4.21).

Además del pico asignado al agua fisisorbida (en torno a 100 °C), se observan varios picos centrados a temperaturas en torno a 250 y 600 °C, que se deben a la descomposición de los distintos grupos funcionales.

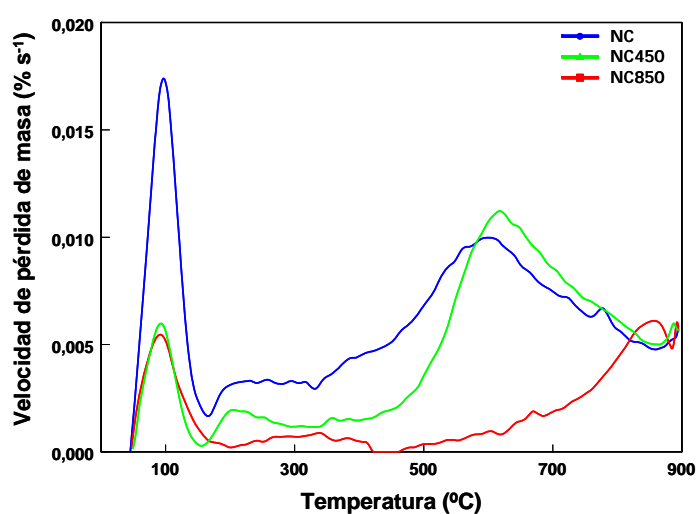


Figura 4.21. Perfiles de desorción correspondientes a los carbones activados de la serie NC.

Al igual que se realizó con la serie Q, la naturaleza de los gases eliminados fue investigada por TPD-MS. Los gases detectados fueron nuevamente H₂O (m/z 18), CO (m/z 28) y CO₂ (m/z 44). La Figura 4.22.A muestra el perfil de desorción del agua, que aparece a temperaturas por encima de los 100 °C y que se atribuye al agua fisisorbida. La cantidad de agua desorbida aumenta con el carácter hidrofílico de los carbones, siendo mayor en el caso de la muestra de partida, NC. Al igual que sucedía con la serie Q, el perfil de desorción presenta una cola pronunciada, atribuida a la desorción de agua pirolítica procedente de la descomposición de grupos

funcionales, a través de reacciones de deshidratación de grupos carboxílicos vecinos, o de condensación de grupos fenólicos [HAYDAR, 2000].

Las pequeñas cantidades de CO y CO₂ (Figuras 4.22.B, 4.22.C) registradas para la muestra NC850 denotan que la mayor parte de los grupos funcionales oxigenados fueron eliminados previamente durante el tratamiento térmico, confirmando los resultados obtenidos por XPS. Para la muestra NC450, los perfiles de desorción de CO₂ a baja temperatura disminuyen notoriamente con respecto al carbón de partida, lo cual confirma la eliminación de los grupos de tipo carboxílicos durante el tratamiento térmico a 450 °C. Por el contrario, los perfiles de CO y CO₂ a alta temperatura de NC450 son bastante próximos a los obtenidos para el carbón NC.

Tras el análisis de todos los resultados obtenidos hasta el momento, se puede deducir que las alteraciones producidas tanto en la textura porosa, como en la química superficial del carbón activado de partida, dependen considerablemente de las condiciones de oxidación y de la temperatura final alcanzada en el tratamiento térmico. Se ha visto cómo una oxidación en condiciones suaves conduce a una muestra con un desarrollo textural similar al que presenta el carbón activado de partida, mientras que su química superficial es diferente. De igual forma, un tratamiento térmico a bajas temperaturas conduce a una muestra con una porosidad idéntica a la del carbón de origen, pero con un contenido en oxígeno menor, y consiguientemente una menor cantidad de grupos funcionales oxigenados. Las condiciones más extremas en ambos procedimientos (oxidación con ácido nítrico concentrado o tratamiento térmico a elevada temperatura) provocan modificaciones significativas tanto en la química superficial como en la porosidad.

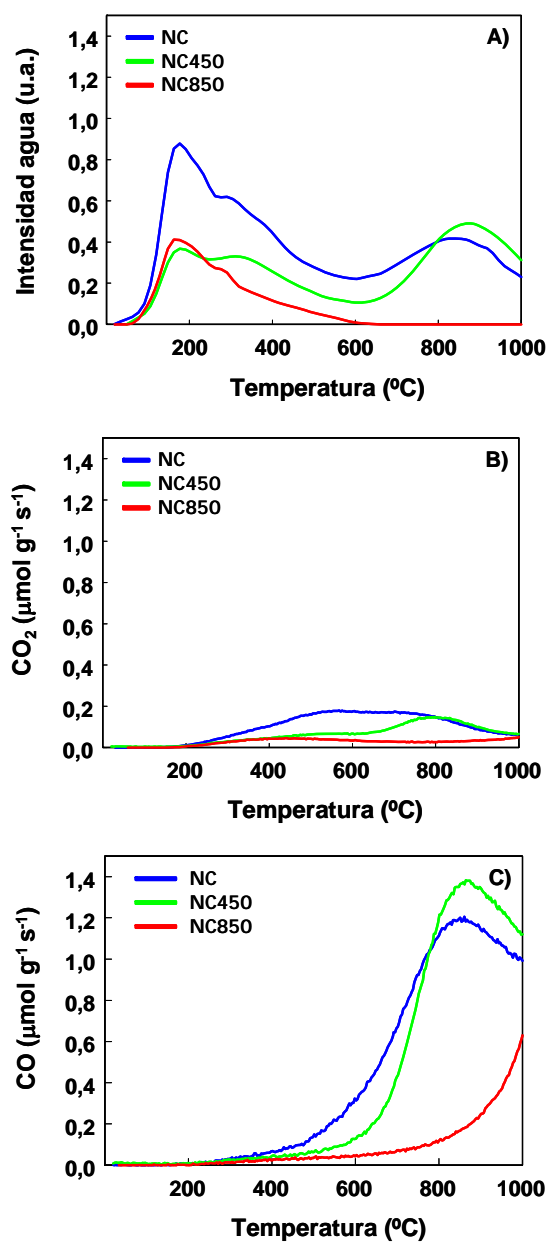


Figura 4.22. Perfiles de desorción de: A) agua, B) CO₂, y C) CO, de los carbones tratados térmicamente.

4.2.3. CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE NAFTALENO

4.2.3.1. Disoluciones acuosas

Previamente a la determinación de las isothermas de adsorción de equilibrio en fase acuosa, fue necesario establecer el tiempo de contacto necesario para que las dos fases, adsorbato y adsorbente, alcancen el equilibrio. Para ello, tal como se detalla en el Apartado 3.3.1, se realizaron estudios cinéticos de adsorción de naftaleno con los distintos carbones estudiados, obteniéndose un tiempo de equilibrio de 3 días, independientemente de las características físico-químicas de los adsorbentes.

Una vez establecido el tiempo de equilibrio, se obtuvieron las isothermas de adsorción de naftaleno en los carbones activados a 30 °C, según el procedimiento experimental descrito en el Apartado 3.3.2. En la Figura 4.23, se puede observar que la capacidad de retención de naftaleno es mayor en el carbón Q respecto al carbón NC, a pesar de que este último presenta un desarrollo textural superior (mayor área superficial y volumen de poro).

Este hecho pone de manifiesto la importancia de la química superficial en el proceso de adsorción de una molécula apolar como naftaleno, y está en concordancia con los resultados experimentales discutidos en el Apartado 4.1, donde se señaló que los carbones activados Q y QS (obtenido por oxidación con peroxodisulfato amónico) presentan diferente capacidad de retención de naftaleno, a pesar de poseer propiedades texturales similares. El ajuste de los datos experimentales a distintos modelos teóricos de adsorción se recoge en las Tablas 4.13 y 4.14, donde se evidencia la mayor capacidad de retención de naftaleno de Q vs NC.

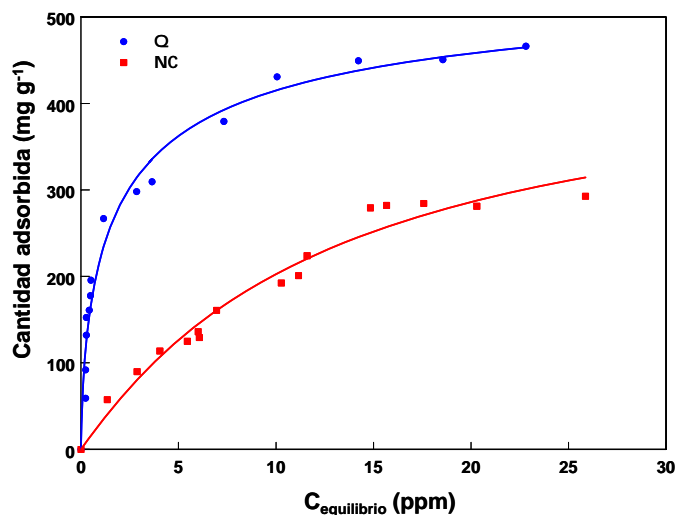


Figura 4.23. *Isotermas de adsorción de equilibrio de los carbones activados Q y NC.*

Las isotermas experimentales de equilibrio obtenidas con la serie de carbones oxidados obtenidos a partir de Q se muestran en la Figura 4.24. En la Figura A.I.1 del Anexo I se han incluido también las isotermas de adsorción de cada uno de los carbones con su correspondiente ajuste a los distintos modelos teóricos de adsorción.

Todas las isotermas de adsorción de naftaleno presentan una forma cóncava respecto al eje de abscisas, lo que es característico de isotermas del grupo L según la clasificación de Giles [GILES, 1960]. Esto indica que no hay una fuerte competencia del disolvente (agua) por los centros activos de adsorción, lo cual se corresponde con el comportamiento que cabría esperar para la muestra más hidrofóbica -Q-, habida cuenta del carácter fuertemente apolar (hidrofóbico) del adsorbato. Los resultados muestran que el aumento del carácter hidrofílico de los carbones como consecuencia de la oxidación, no altera la forma de las isotermas. Éstas pertenecen, además, al subgrupo 2, propio de sistemas en los que la adsorción transcurre mediante el llenado de capas consecutivas. Más concretamente, la aparición de un “plateau” o

meseta de adsorción a elevadas concentraciones de equilibrio, indica que comienza a completarse la primera capa o monocapa, si bien aún no se ha alcanzado el límite de saturación (monocapa no completa).

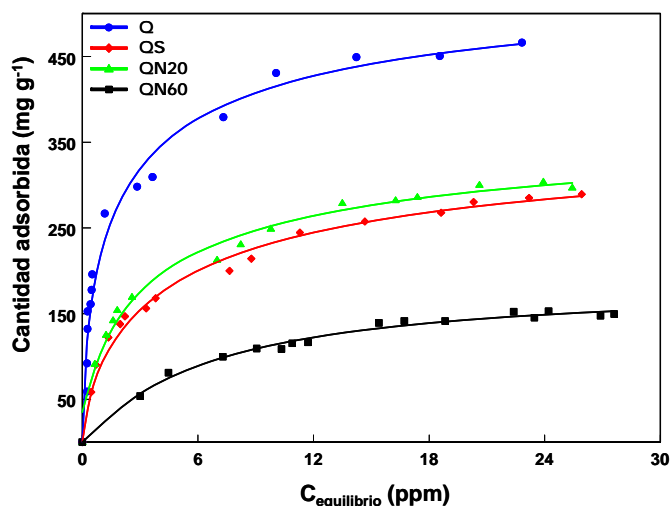


Figura 4.24. *Isotermas experimentales de adsorción de naftaleno empleando la serie de carbones activados Q.*

En la Tabla 4.13 se muestran los parámetros de ajuste de los datos experimentales con las ecuaciones de Langmuir, Freundlich y Langmuir-Freundlich, descritas en el Apartado 2.4.2. Las ecuaciones de Langmuir y de Freundlich, a pesar de ser ampliamente utilizadas en la bibliografía no se ajustan satisfactoriamente a los datos experimentales, presentando importantes desviaciones. Puesto que el modelo de Langmuir se basa en la suposición de una energía de adsorción constante, las desviaciones en el ajuste sugieren que la adsorción tiene lugar sobre la superficie no homogénea del carbón activado. Por este motivo, el valor de la monocapa de adsorción, calculado como el parámetro q_m de dicha ecuación, no proporciona resultados fiables.

La ecuación de Freundlich se basa en la suposición de que la energía de adsorción varía exponencialmente con el recubrimiento de la superficie y

esto hace que sea especialmente útil en el tratamiento de adsorción en sólidos heterogéneos. Sin embargo, los datos experimentales obtenidos no presentan buenos ajustes a este modelo. Esto es debido a que esta ecuación no cumple la ley de Henry a bajas concentraciones, dando solamente buenos resultados en la región de concentraciones moderadas de soluto [JARONIEC, 1982]. Puesto que en este trabajo se han utilizado disoluciones diluidas del adsorbato (concentración máxima de 30 ppm), los datos del ajuste sólo pueden considerarse como empíricos, sin lugar a interpretaciones de tipo termodinámico.

En cambio, la ecuación de Langmuir-Freundlich muestra un buen ajuste de los datos experimentales. Este modelo proporciona una ventaja respecto a los dos anteriores. Al igual que el modelo de Freundlich, considera la heterogeneidad energética de la superficie del adsorbente, añadiendo un término exponencial a la ecuación de Langmuir [MARCZEWSKI, 1988]. Asimismo, es un modelo basado en consideraciones termodinámicas (y no empírico), con lo que la interpretación de los parámetros de ajuste proporciona información muy importante sobre el proceso de adsorción. En concreto, el parámetro q_m define la capacidad de adsorción máxima, mientras que el parámetro n de dicha ecuación permite establecer el grado de heterogeneidad de la superficie de distintos adsorbentes.

De acuerdo con los valores del ajuste que se muestran en la Tabla 4.13, se puede observar que la capacidad de adsorción de naftaleno disminuye tras la oxidación de los carbones. Este hecho es significativo al ser el naftaleno una molécula apolar sin funcionalidades. La retención de naftaleno es superior en el carbón más hidrofóbico, Q, siendo algo más del 30 % inferior en el carbón QN60. Por otro lado, los carbones QN20 y QS presentan aproximadamente la misma capacidad de adsorción de naftaleno, con las isothermas de adsorción prácticamente superponibles. Tal como se

comentó en el apartado anterior, la textura porosa de los carbones se ha modificado ligeramente tras el tratamiento de oxidación. Por tanto, con objeto de elucidar el mecanismo de adsorción, es necesario tener en cuenta ambos aspectos al mismo tiempo.

Tabla 4.13. *Ajuste de los datos experimentales de las isotermas de adsorción de equilibrio de naftaleno a distintos modelos teóricos, en los carbones de la serie Q*

		Q	QS	QN20	QN60
Langmuir	q_m (mg g ⁻¹)	507	267	291	199
	K_L (L mg ⁻¹)	0,91	0,63	0,66	0,13
	r^2	0,753	0,978	0,977	0,978
Freundlich	K_F (mg g ⁻¹)(L mg ⁻¹) ^{1/n}	191	100	119	41
	n_F	2,98	2,85	3,24	2,38
	r^2	0,850	0,963	0,979	0,934
Langmuir-Freundlich	q_m (mg g ⁻¹)	563	378	382	185
	K_{LF} (L mg ⁻¹)	0,51	0,20	0,26	0,16
	n_{LF}	0,64	0,71	0,71	1,00
	r^2	0,976	0,990	0,993	0,977

Los resultados obtenidos muestran que la capacidad de retención de naftaleno disminuye tras la oxidación, incluso en las muestras en las que los cambios en la estructura porosa son poco significativos, como es el caso de QN20 y QS, respecto al carbón de partida. Es decir, se puede concluir que la presencia de grupos funcionales oxigenados en la superficie del carbón ejerce una influencia negativa en la capacidad de retención de naftaleno en

los mismos. Así, la mayor capacidad se obtiene para el carbón con menor contenido en oxígeno, Q [ANIA, 2007a; ANIA, 2007b]. Es necesario señalar que estos resultados contrastan con los encontrados recientemente en la bibliografía [SEREDYCH, 2004; SEREDYCH, 2005]. Seredych et al. mostraron un aumento en la capacidad de adsorción de naftaleno en una serie de carbones oxidados con nítrico 6 M (equivalente a 20 - 30 % en peso), si bien los autores no proporcionan información relativa a los cambios texturales como consecuencia del tratamiento de los carbones, ni a los grupos funcionales creados en el carbón.

En el caso de la serie de carbones activados por tratamiento térmico, las isothermas experimentales de adsorción de equilibrio se muestran en la Figura 4.25.

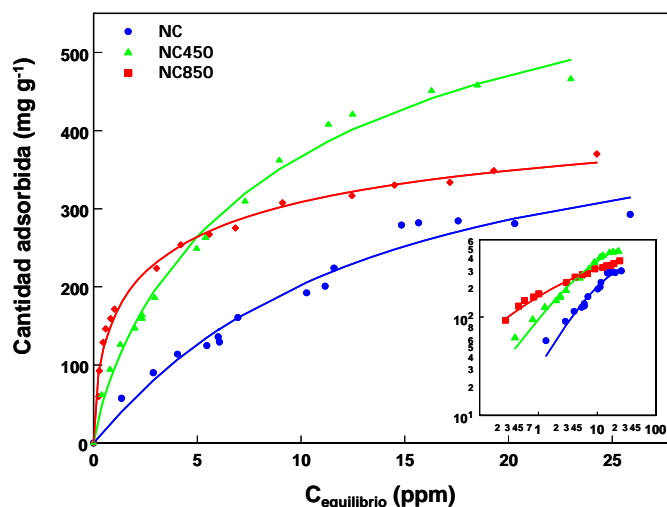


Figura 4.25. Isothermas de adsorción de naftaleno para la serie de carbones NC. Se incluye detalle en escala logarítmica de la región de bajas concentraciones en el equilibrio.

Al contrario que en el caso de la serie Q, el tratamiento térmico del carbón NC permite observar un cambio en la forma de las isothermas, que sugiere distintos mecanismos de adsorción. La forma de las isothermas de los

carbones activados NC y NC450 se acerca a las del tipo S de la clasificación de Giles, característico de sistemas donde se produce una atracción moderada entre el adsorbente y el adsorbato. Dada la naturaleza apolar de la molécula de naftaleno y la ausencia de funcionalidades, estos resultados sugieren que existe un efecto competitivo con el disolvente. En cambio, la isoterma de la muestra NC850 se asemeja más a una del tipo L, lo que pone de relieve la presencia de interacciones fuertes entre el material y las moléculas de naftaleno, y por tanto sugiere menor efecto competitivo del disolvente.

Estas observaciones son más evidentes si las isotermas se representan en escala logarítmica (ver detalle en Figura 4.25). Las isotermas de los carbones NC y NC450 son paralelas; en cambio la isoterma del carbón activado NC850 presenta una pendiente diferente, cortando a la del NC450 a concentraciones de equilibrio próximas a 5 ppm, lo que confirma la existencia de dos regímenes diferentes de adsorción.

Las isotermas se ajustaron a los mismos modelos teóricos que los usados en el caso de la serie de carbones activados Q (modelo de Langmuir, Freundlich y Langmuir-Freundlich). Los parámetros derivados del ajuste se recogen en la Tabla 4.14.

Al igual que sucedía con la serie de carbones obtenida por oxidación en vía húmeda, la ecuación que mejor se ajusta a los resultados experimentales es la de Langmuir-Freundlich. Se puede observar cómo el carbón que proporciona el valor más alto para el parámetro q_m , capacidad de adsorción máxima, es NC450, le sigue NC850 y finalmente NC. Para poder entender esta tendencia es preciso tener en cuenta los dos regímenes diferentes dependiendo de la concentración de equilibrio. Para concentraciones de equilibrio bajas (menores de 5 ppm), la retención de naftaleno varía según el orden: $NC < NC450 < NC850$, lo que concuerda con

el descenso en el carácter hidrofóbico de los carbones. Sin embargo, a concentraciones de equilibrio por encima de 5 ppm, la capacidad de retención de la muestra NC850 cae por debajo de la muestra tratada a 450 °C. Este comportamiento puede ser atribuible a las diferencias de porosidad del carbón activado NC850 respecto a las otras dos muestras.

Tal como se discutió en el apartado anterior, el tratamiento térmico a 850 °C provocó un descenso del área superficial y volumen de poros, así como un estrechamiento de los microporos menores de 0,7 nm. A pesar de que esta muestra, NC850, es la más hidrofóbica de las tres, la disminución de la porosidad se traduce en un descenso de la cantidad los centros activos de adsorción de naftaleno (microporos); por un lado, el estrechamiento favorece la retención a bajas concentraciones, donde el mecanismo predominante parece ser el carácter hidrofóbico del material, y por tanto se minimiza el efecto competitivo del agua; por otro lado, dichos centros activos se saturan rápidamente a medida que aumenta la concentración de equilibrio, y el efecto global es una menor retención de naftaleno, respecto a las muestras NC450 ó NC.

Al igual que sucedía para la serie Q, la consideración exclusiva de las características texturales de los carbones activados no es suficiente para explicar la adsorción de naftaleno. Así, las muestras NC y NC450 poseen el mismo desarrollo textural; sin embargo, la capacidad de retención de naftaleno varía considerablemente, poniendo de relieve una vez más la importancia de la química superficial en el proceso de adsorción de un compuesto no polar, como es el naftaleno. Si bien el tratamiento térmico a 450 °C no provoca ninguna alteración en la porosidad, el contenido en oxígeno disminuye considerablemente (ca., 40 %) respecto al del carbón NC. Como consecuencia, disminuye el carácter hidrofílico del material (Tabla 4.11) y con ello aumenta la retención de naftaleno.

Tabla 4.14. *Ajuste de los datos experimentales de las isothermas de adsorción de equilibrio de naftaleno, empleando la serie de carbones activados NC*

		NC	NC450	NC850
Langmuir	q_m (mg g ⁻¹)	323	357	345
	K_L (L mg ⁻¹)	0,15	0,60	1,04
	r^2	0,959	0,963	0,933
Freundlich	K_F (mg g ⁻¹)(L mg ⁻¹) ^{1/n}	47	117	147
	n_F	1,64	1,97	3,15
	r^2	0,976	0,995	0,921
Langmuir-Freundlich	q_m (mg g ⁻¹)	465	741	488
	K_{LF} (L mg ⁻¹)	0,08	0,10	0,27
	n_{LF}	1,05	0,83	0,54
	r^2	0,962	0,990	0,987

Considerando las características hidrofílicas/hidrofóbicas del adsorbato y teniendo presente la forma de las isothermas experimentales de adsorción, parece que el carbón activado más hidrofóbico (NC850) presenta una adsorción preferencial por el naftaleno, mientras que en los otros dos carbones, el disolvente afecta negativamente a la retención del adsorbato. El papel que desempeña la naturaleza hidrofílica del carbón se relaciona con la capacidad del disolvente empleado (agua) para competir por los centros activos de adsorción. Así, los carbones más ricos en grupos funcionales poseen más afinidad por el agua, que podría competir de manera relevante y eficiente con el naftaleno.

Está ampliamente establecido que los microporos juegan un papel fundamental en los procesos de adsorción de compuestos orgánicos, tanto en fase líquida como gaseosa [BANDOSZ, 2006]. Si tenemos en cuenta el pequeño tamaño del naftaleno ($0,74 \times 0,92 \times 0,39$ nm [SANDER, 1997]) se podría esperar que la adsorción se produjera principalmente en los microporos de tamaño similar (microporos estrechos), en los que el potencial de adsorción es mayor. Sin embargo, no se ha podido encontrar una correlación entre la capacidad de adsorción de naftaleno y la microporosidad estrecha de las muestras. De hecho, tras la oxidación en condiciones suaves, a partir de la cual se produce un incremento en el volumen de los microporos estrechos, las muestras presentan un pronunciado descenso en la retención de naftaleno. Estos resultados confirman que las diferencias en porosidad no pueden explicar por si mismas la capacidad de adsorción, y muestran que la química superficial, particularmente el contenido en oxígeno, juega un papel importante en la adsorción del naftaleno.

Con el objeto de profundizar en el estudio de la naturaleza de las fuerzas responsables del proceso de adsorción se llevó a cabo el análisis termogravimétrico de los carbones saturados (Figura 4.26). Los perfiles de ambas series de carbones muestran varios picos de desorción. El primero de ellos aparece a una temperatura en torno a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, y puede atribuirse a la eliminación de humedad. Asimismo, todas las muestras presentan un pico centrado alrededor de $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, de diferente anchura e intensidad, después de la adsorción del naftaleno. Dicho pico no fue detectado en los carbones no saturados -antes de la adsorción- (Figuras 4.19 y 4.21), por lo que se asignó a la eliminación del naftaleno retenido en la matriz carbonosa. La relativamente elevada temperatura a la que aparece, sugiere que la retención tiene lugar principalmente en centros activos de alta energía. Por otro lado, el hecho de que se trate de un único pico de desorción, independientemente del tipo o la cantidad de grupos superficiales presentes en el carbón activado,

sugiere en todos los casos el mismo tipo de interacciones entre el adsorbato y el adsorbente.

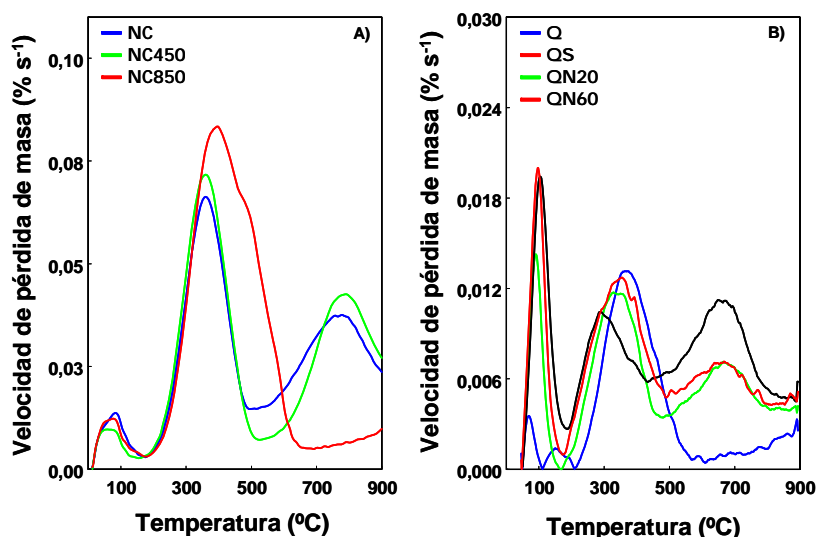


Figura 4.26. Perfiles de desorción correspondientes a las dos series de carbones activados después de la adsorción de naftaleno.

Por encima de 700 °C, los picos de desorción que aparecen en todas las muestras oxidadas, NC y NC450, se corresponden con la descomposición de los grupos funcionales superficiales, puesto que aparecen también en los carbones antes de la adsorción de naftaleno (Figuras 4.19 y 4.21). Por otro lado, no existe ninguna evidencia de la presencia de interacciones de la molécula de naftaleno con los grupos funcionales de los carbones activados, puesto que los picos asignados a la descomposición de los grupos funcionales no se alteran tras la retención de naftaleno.

En el caso de la serie obtenida por oxidación química a partir del carbón activado Q, es interesante destacar que el pico de desorción aparece ligeramente desplazado hacia temperaturas menores en los carbones oxidados, lo que sugiere un carácter más débil en las fuerzas de interacción. De hecho, se puede observar una correlación entre la temperatura de

desorción del perfil correspondiente a la eliminación de naftaleno con el contenido en oxígeno de los carbones (Figura 4.27). Para la serie obtenida por tratamiento térmico del carbón activado NC, el pico de desorción de naftaleno para los carbones NC y NC450 se recoge a la misma temperatura, lo que parece sugerir que en ambos carbones la retención del hidrocarburo lleva asociada el mismo tipo de interacciones. En el caso del carbón activado NC850, este pico se desplaza hacia temperaturas mayores. Este hecho es consistente con la idea de que las fuerzas responsables de la adsorción son más fuertes en este adsorbente hidrofóbico.

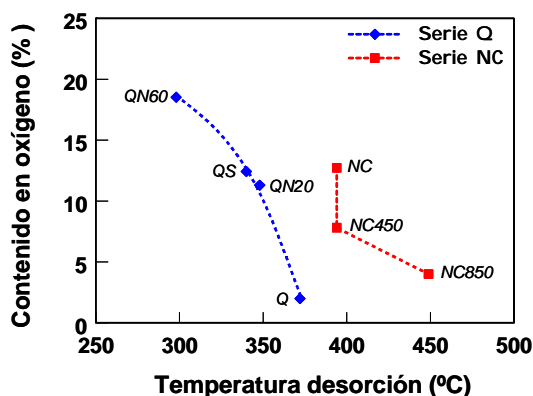


Figura 4.27. Correlación entre la temperatura de desorción del pico atribuido al naftaleno y el contenido en oxígeno de los carbones activados.

Acoplando un analizador IRTF al sistema termogravimétrico, se obtuvo información adicional de las especies desorbidas, lo que permitió corroborar la asignación del pico desorbido a 400 °C a la eliminación de naftaleno. El análisis de los gases eliminados permitió identificar naftaleno, CO y CO₂ como únicos componentes desorbidos en los carbones. Considerando que el CO y CO₂ proceden de la descomposición de los grupos de superficie, podemos afirmar que el naftaleno no se descompone en el interior de la matriz carbonosa como consecuencia del calentamiento, sino que es desorbido de forma molecular. Es decir, se puede deducir que la

adsorción del naftaleno es un proceso reversible, hecho que es interesante desde el punto de vista de la regeneración del adsorbente.

En resumen, tal como se ha mencionado anteriormente, los datos experimentales sugieren que tanto la microporosidad de los carbones como los grupos funcionales oxigenados juegan un papel importante en la retención de naftaleno. Para corroborar estas hipótesis y elucidar el mecanismo de adsorción, se analizó minuciosamente la estructura porosa de los carbones antes y después (sat) de la adsorción de naftaleno.

Las Figuras 4.28 y 4.29 recogen las isothermas de adsorción de N_2 a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ de las series de carbones Q y NC, respectivamente, antes y después de la retención de naftaleno.

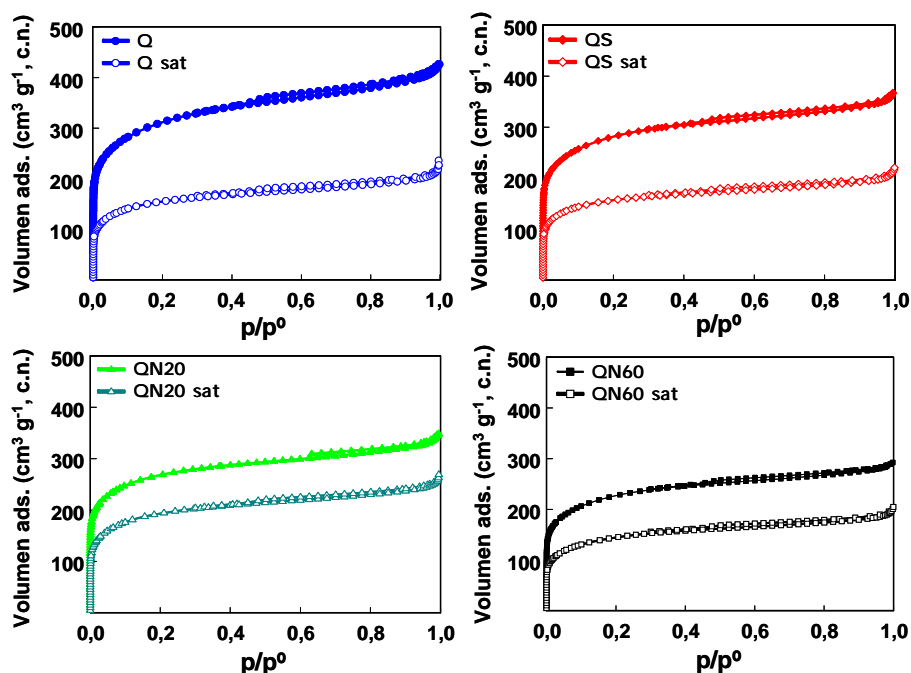


Figura 4.28. Comparación de las isothermas de adsorción de N_2 a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ de la serie de carbones activados Q antes y después (sat) de la adsorción de naftaleno.

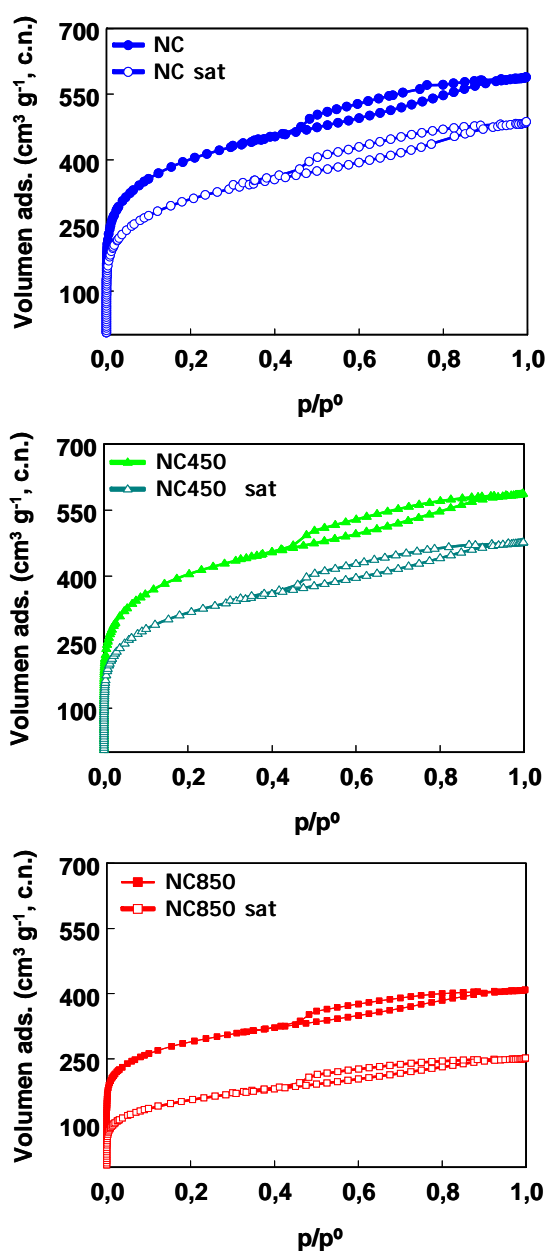


Figura 4.29. Comparación de las isothermas de adsorción de N_2 a $-196^\circ C$ de la serie de carbones activados NC antes y después (sat) de la adsorción de naftaleno.

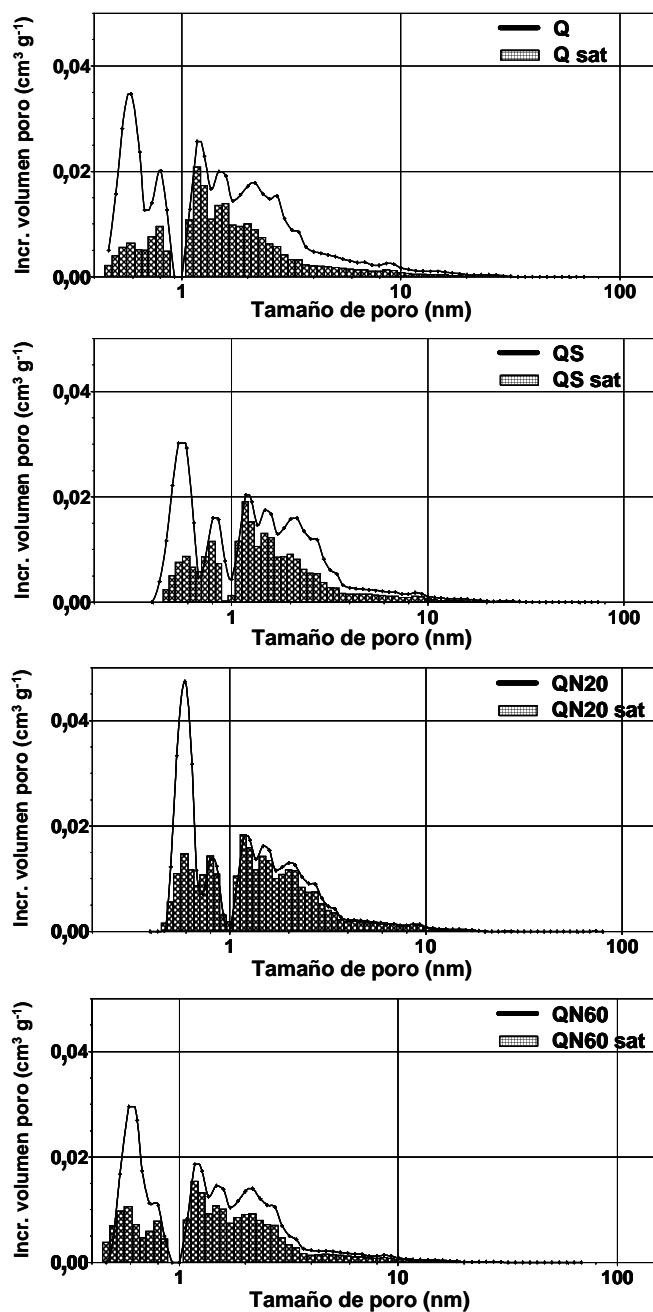


Figura 4.30. Distribución de tamaño de poros de los carbones activados de la serie Q antes y después (sat) de la adsorción de naftaleno, obtenida aplicando el método DFT a las isotermas de adsorción de N₂ a -196 °C.

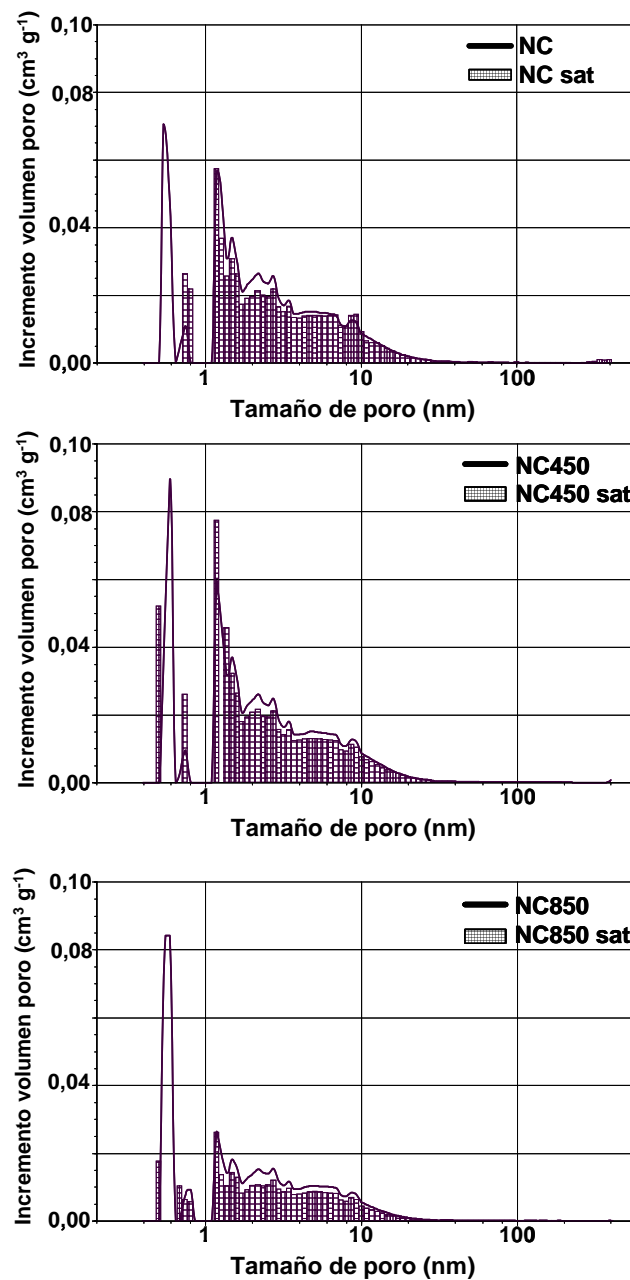


Figura 4.31. Distribución de tamaño de poros de los carbones activados de la serie NC antes y después (sat) de la adsorción de naftaleno, obtenida aplicando el método DFT a las isothermas de adsorción de N_2 a -196°C .

Las muestras saturadas fueron desgasificadas previamente al análisis a 120 °C durante 16 horas, con objeto de eliminar la humedad de la muestra y al mismo tiempo tratar de minimizar la desorción de naftaleno. Es evidente que la adsorción de naftaleno bloquea parcialmente la porosidad de los carbones, lo cual se traduce en un descenso considerable no sólo del área superficial accesible, sino también del volumen de poros (ver Tabla A.I.1 del Anexo I). Tras la adsorción de naftaleno, el área superficial disminuye entre un 25 - 50 %, siendo el efecto más marcado en los carbones Q y NC850, los cuales presentaban las mayores capacidades de adsorción de naftaleno de ambas series evaluadas. Por otro lado, se aprecia un descenso brusco de los volúmenes tanto de micro como de mesoporos. Analizando la distribución de tamaños de poro obtenida por aplicación del método DFT a las isothermas de adsorción de N₂ (Figuras 4.30 y 4.31) se observa claramente que los cambios de porosidad son más significativos en los poros de tamaños inferiores a 1 nm.

La misma tendencia se obtuvo en las isothermas de adsorción de CO₂ (Figuras A.I.2 y A.I.3 en Anexo I, y Tabla 4.15). El efecto más drástico lo experimentó el carbón activado NC850, cuyo volumen de microporos estrechos se redujo un 66 % después de la adsorción. Este comportamiento concuerda con la mayor capacidad de retención de naftaleno de este carbón activado en la zona de bajas concentraciones de equilibrio (Figura 4.25); y confirma que para bajas concentraciones, la adsorción tiene lugar preferentemente en los microporos estrechos del adsorbente.

Sin embargo, la tendencia de los carbones en la retención de naftaleno, no se explica completamente si se tienen en cuenta únicamente las características texturales de los mismos. Atendiendo a la distribución de tamaños de poro, y teniendo en cuenta que el potencial de adsorción es tanto mayor cuanto más se aproximan las dimensiones del adsorbato con las de los poros del material, *a priori* cabría esperar una mayor capacidad de adsorción

en aquellos carbones con mayor volumen de microporos estrechos (QS y QN20). No obstante, lejos de existir una correlación directa entre ambos parámetros, los carbones QS y QN20 que poseen los mayores volúmenes de microporos estrechos, presentan una menor capacidad de retención de naftaleno.

Tabla 4.15. *Parámetros texturales de los carbones de la serie Q y la serie NC después (sat) de la adsorción de naftaleno, aplicando el método DR a las isotermas de CO₂ a 0 °C*

Muestra	S _{DR} (m ² g ⁻¹)	W ₀ (cm ³ g ⁻¹)	E ₀ (kJ mol ⁻¹)	L (nm)
Q sat	95	0,036	28,6	0,63
QN20 sat	274	0,104	26,4	0,72
QN60 sat	169	0,065	27,1	0,69
QS sat	115	0,044	30,1	0,58
NC sat	356	0,136	26,7	0,71
NC450 sat	329	0,126	26,5	0,72
NC850 sat	166	0,063	29,6	0,59

Para explicar esta aparente contradicción, es necesario tener en cuenta la distinta química superficial de los carbones estudiados [ANIA, 2007a; ANIA, 2007b]. Tal como se ha observado previamente, tanto en la serie de carbones Q como en la NC, existe una relación entre la capacidad de adsorción y el contenido en oxígeno.

Este hecho sugiere que el mecanismo más plausible de retención consiste en interacciones de tipo π - π entre el adsorbato y el adsorbente, que tendrían lugar preferentemente en la microporosidad estrecha del carbón. De este modo, teniendo en cuenta la naturaleza no polar del naftaleno y asumiendo un mecanismo ya propuesto en el caso de compuestos aromáticos [RADOVIC, 2000], las moléculas de naftaleno pueden interaccionar con la superficie del carbón activado, debido a su estructura poliaromática, involucrando interacciones entre las regiones ricas en electrones localizadas en las capas gráficas del adsorbente con los electrones π del adsorbato.

El oxígeno de los grupos funcionales de los carbones activados, por su electronegatividad, actúa como aceptor de electrones, retirando densidad electrónica de los planos basales del carbón activado. De esta forma las interacciones dispersivas responsables de la adsorción se ven afectadas negativamente, traduciéndose en un descenso de la efectividad del carbón para retener naftaleno. Por tanto, incluso si la microporosidad aumenta ligeramente tras la oxidación, dichos grupos incorporados fundamentalmente en los bordes de los planos basales del carbón activado o en la entrada de los poros, podrían ejercer un efecto negativo impidiendo el acceso de la molécula de naftaleno a una parte de la microporosidad estrecha de los carbones. En otras palabras, inhibiendo o desactivando la adsorción en dicha microporosidad.

Tal como se discutió anteriormente, la diferente forma de las isothermas de adsorción de naftaleno en la serie de carbones activados obtenidos por tratamiento térmico del carbón NC, sugiere que el disolvente posee cierta afinidad hacia el carbón, disminuyendo la capacidad de adsorción del sólido. El aumento de grupos oxigenados superficiales provoca un aumento del carácter hidrofílico del carbón y con ello la posibilidad de que se produzcan enlaces de hidrógeno entre las moléculas de agua y los

grupos oxigenados superficiales, disminuyendo la accesibilidad de las moléculas de naftaleno a los centros activos del carbón [ANIA, 2008].

Con el objeto de profundizar más en el tipo de interacción entre el agua y el adsorbente, se realizaron las isothermas de adsorción de vapor de agua a 25 °C, empleando un equipo gravimétrico en una de las series de carbones modificados por oxidación (serie Q). Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 4.32.

Un análisis cualitativo de las isothermas muestra un cambio progresivo de una isoterma tipo V de la clasificación BDDT a isothermas tipo IV, según se aumenta el contenido en oxígeno de los carbones. El carbón activado original, Q, con un pH_{PZC} básico, e hidrofóbico, interacciona muy débilmente con el agua, tal como se extrae del prácticamente despreciable volumen adsorbido a presiones relativas bajas. La adsorción no empieza a ser significativa hasta que se alcanzan presiones relativas altas (ca., $p/p^o > 0,5$) donde se produce la condensación del líquido. A medida que se incrementa el número de grupos funcionales con la oxidación, se puede observar cómo el volumen adsorbido empieza a ser significativo a presiones relativas inferiores a las que tenía lugar en el carbón Q (ca., $p/p^o > 0,3$).

Este hecho está relacionado con el aumento de las interacciones específicas que se generan como consecuencia de los enlaces de hidrógeno entre las moléculas de agua y los grupos oxidados presentes en la superficie del carbón. De esta forma, los grupos oxigenados actúan como centros primarios de adsorción de moléculas de agua, y las moléculas de agua adsorbidas actúan a su vez como centros secundarios de adsorción de nuevas moléculas de agua, de tal forma que se generan agrupaciones, “clusters”, tridimensionales en la superficie del carbón, existiendo la posibilidad de que lleguen a producirse enlaces entre estos “clusters” [MÜLLER, 1998]. Tal como se observa en las isothermas (Figura 4.32) este efecto es mucho más

significativo cuanto mayor es la densidad de grupos oxigenados. El carbón activado QN60, el más hidrofílico, es el que retiene un mayor volumen de agua a presiones relativas bajas (ca., $p/p^0 < 0,3$), y presenta una isoterma tipo IV.

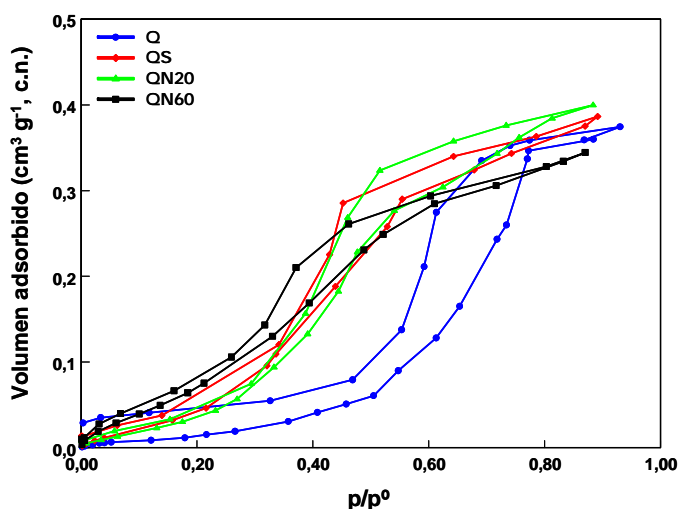


Figura 4.32. *Isotermas de adsorción de agua de los carbones activados obtenidos por tratamiento oxidativo.*

En la adsorción en fase líquida, la presencia del disolvente es una variable a tener en cuenta. En el apartado anterior hemos analizado el efecto del agua en el proceso de adsorción. Para comprender mejor el efecto que en la adsorción de naftaleno en carbones activados tiene el disolvente, se ha procedido al estudio en líquidos de diferente polaridad.

4.2.3.2. *Disolventes orgánicos*

En la adsorción en fase líquida, además de las interacciones adsorbente-adsorbato, también se ven implicadas fuerzas de interacción adsorbato-disolvente, adsorbente-disolvente y adsorbato-adsorbato. Este

hecho motiva que la afinidad de un compuesto por un adsorbente determinado dependa también del disolvente en que se encuentre disuelto.

Con el fin de ahondar en el papel desempeñado por las funcionalidades presentes en los carbones activados en el proceso de adsorción de naftaleno en fase acuosa, se decidió evaluar la capacidad de adsorción de este hidrocarburo aromático policíclico empleando disolventes de distinta polaridad. De esta forma se eliminan los posibles efectos por parte del agua en el proceso de adsorción, lo cual permite un análisis más focalizado en las funcionalidades y su efecto.

Puesto que los resultados obtenidos con la serie Q y la serie NC conducen a la misma información, se presentan únicamente los resultados de la serie Q, empleando disolventes con un amplio intervalo de constantes dieléctricas: agua, etanol, ciclohexano y heptano.

En primer lugar se llevaron a cabo estudios cinéticos para determinar el tiempo de equilibrio de cada uno de los disolventes estudiados, para determinar posteriormente la capacidad de retención de naftaleno empleando los mismos disolventes.

a. Cinética de adsorción

Según los resultados presentados en el Apartado 4.1, la cinética de adsorción de naftaleno en disolución acuosa es independiente de la naturaleza del carbón activado, por lo que se seleccionó el carbón Q como único adsorbente para el estudio del efecto de la naturaleza del disolvente. El procedimiento seguido para el estudio de la cinética de adsorción aparece recogido en el Apartado 3.3.1.

En la Figura 4.33 se muestra la evolución de la concentración de naftaleno disuelto en los diferentes disolventes. Se pueden distinguir dos etapas: en la primera, el naftaleno se retiene rápidamente, siendo este

descenso mucho más pronunciado cuando el disolvente empleado es el agua; la segunda es una etapa más lenta, de forma continuada se va adsorbiendo naftaleno, hasta que finalmente se alcanza el equilibrio.

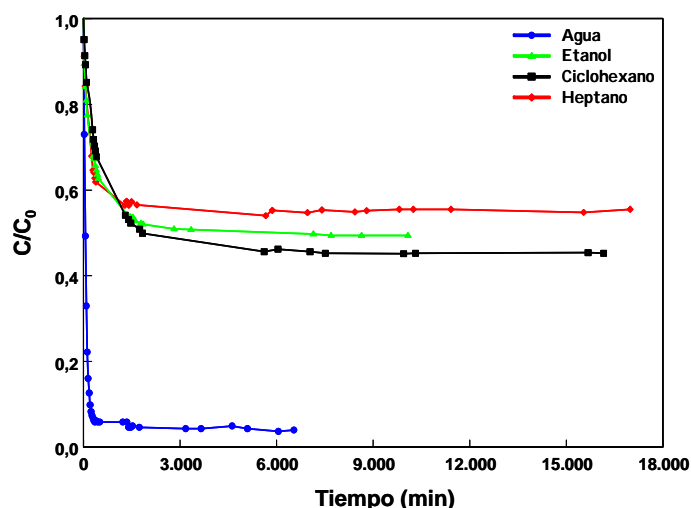


Figura 4.33. Evolución de la concentración de naftaleno en los distintos disolventes en el carbón Q.

Se puede observar también cómo el empleo de disolventes orgánicos conduce a tiempos mayores de equilibrio, denotando la mayor afinidad del naftaleno hacia los disolventes orgánicos que hacia el agua.

Los resultados cinéticos se ajustaron a modelos simples: cinética de pseudo-primer orden, pseudo-segundo orden y al modelo de Elovich, descritos en el Apartado 2.1.3. En la Figura 4.34 se muestran los resultados obtenidos tras la realización de dichos ajustes. Los correspondientes parámetros cinéticos extraídos de las diferentes ecuaciones se recogen en la Tabla 4.16. La forma seguida para la evaluación del ajuste realizado fue a través del coeficiente de regresión lineal (r^2) y mediante el coeficiente de determinación (R^2), definido éste por la ecuación [CHANG, 2004]:

$$R^2 = 1 - \left[\frac{\sum (y_e - y_c)^2}{\sum (y_e - y_m)^2} \right] \quad [4.1]$$

donde y_e , y_c , y_m son los valores experimentales, los calculados y el valor promedio de los datos experimentales, respectivamente.

Si únicamente nos basamos en los valores de los coeficientes de regresión lineal (r^2) para determinar el modelo cinético que mejor explique la adsorción de naftaleno, los tres modelos podrían considerarse aptos. Sin embargo, los bajos valores del coeficiente de determinación obtenidos para los modelos de pseudo-primer orden y de Elovich, sugieren que el modelo de pseudo-segundo orden es el que mejor se ajusta a los datos experimentales. Además, las cantidades adsorbidas (Tabla 4.17) calculadas con este modelo presentan menos desviaciones respecto a los datos experimentales. Por tanto, la cinética de adsorción de naftaleno sigue un modelo de pseudo-segundo orden. Esta observación está de acuerdo con resultados obtenidos por otros autores sobre el estudio cinético de adsorción de distintos hidrocarburos aromáticos policíclicos presentes en aguas, usando como adsorbentes carbones activados y zeolitas [CHANG, 2004; VALDERRAMA, 2007a, b, 2008].

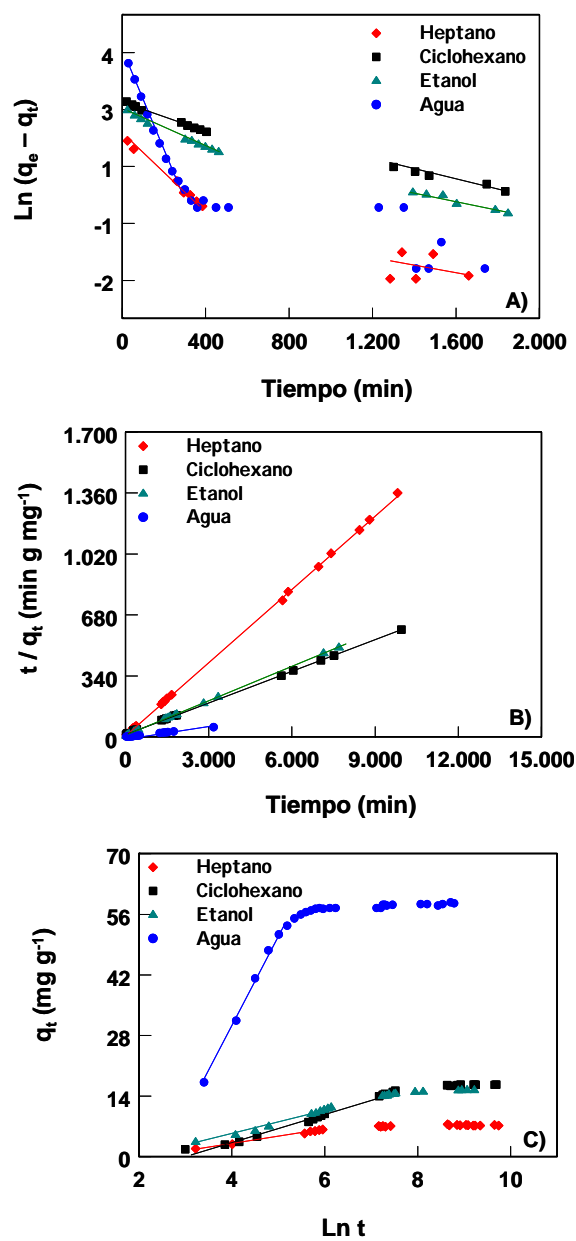


Figura 4.34. Datos cinéticos experimentales ajustados a los modelos: A) pseudo-primer orden, B) pseudo-segundo orden y C) Elovich.

Tabla 4.16. *Parámetros cinéticos de los modelos de pseudo-primer orden, pseudo-segundo orden y Elovich*

	Agua	Etanol	Ciclohexano	Heptano
Pseudo-primer orden				
<i>(Primer tramo)</i>				
$k_1 \cdot 10^{-3} \text{ (min}^{-1}\text{)}$	11,7	2,4	2,0	5,8
r^2	0,984	0,993	0,996	0,995
R^2	0,362	0,469	0,946	0,497
<i>(Segundo tramo)</i>				
$k_1 \cdot 10^{-3} \text{ (min}^{-1}\text{)}$	-	1,3	1,1	-
r^2	-	0,960	0,981	-
Pseudo-segundo orden				
$k_2 \cdot 10^{-4} \text{ (g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}\text{)}$	7,2	4,1	2,1	20,4
r^2	0,999	0,999	0,999	0,999
R^2	0,916	0,992	0,997	0,993
Elovich				
$\beta' \text{ (g mg}^{-1}\text{)}$	0,05	0,36	0,31	0,82
$\alpha \text{ (mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}\text{)}$	1,69	0,33	0,17	0,33
r^2	0,984	0,994	0,986	0,94
R^2	-	0,814	0,8	-
Difusión intraparticular				
$k_p \text{ (mg g}^{-1} \text{ min}^{-1/2}\text{)}$	1,26	0,16	0,24	0,30
$B \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	36,3	7,8	5,2	0,5
r^2	0,964	0,993	0,991	0,994
Difusión externa				
$k_s \cdot 10^{-4} \text{ (m min}^{-1}\text{)}$	66,3	7,75	7,59	-

El valor de la constante de pseudo-segundo orden, k_2 (Tabla 4.16), parece que no muestra una relación directa con la polaridad del disolvente, puesto que la secuencia que sigue esta constante de velocidad es: heptano >> agua > etanol > ciclohexano. Tampoco guarda relación con las dimensiones de las moléculas de los disolventes (0,28, 0,42, 0,45, 0,48 nm para el agua, heptano, etanol y ciclohexano, respectivamente). Para poder entender esta tendencia observada habría que considerar una combinación de factores, entre los que se incluyen la polaridad, la accesibilidad y los efectos competitivos.

Tabla 4.17. Comparación de las capacidades experimentales de adsorción q_e (mg g^{-1}) con las obtenidas teóricamente

Disolvente	Experimental	Pseudo 1 ^{er} orden	Pseudo 2 ^{do} orden
Agua	58,36	46,93	58,82
Etanol	15,41	11,96	15,70
Ciclohexano	16,63	15,11	17,15
Heptano	7,22	5,84	7,34

Los tres modelos cinéticos anteriores proporcionan una visión global de la cinética del proceso de adsorción de naftaleno, pero no dan información concreta sobre cuál pudiera ser la etapa controlante de la velocidad, ni sobre el posible mecanismo de difusión/transporte. Por ello, se ha aplicado el modelo de difusión intraparticular como una primera aproximación para obtener una información más completa sobre el mecanismo de retención del hidrocarburo. En la Figura 4.35 se muestran las representaciones correspondientes a la difusión intraparticular del naftaleno con los distintos disolventes.

Las correspondientes curvas de difusividad pueden dividirse, para cada disolvente, en diferentes tramos lineales. Esta multi-linearidad indica

que el proceso de adsorción no está únicamente controlado por la difusión intraparticular, [KOUMANOVA, 2003; EL-KHAIARY, 2007] sino que transcurre a través de varias etapas sucesivas: difusión a través de la película externa, seguida por una difusión intraparticular por la porosidad del adsorbente y finalmente el equilibrio.

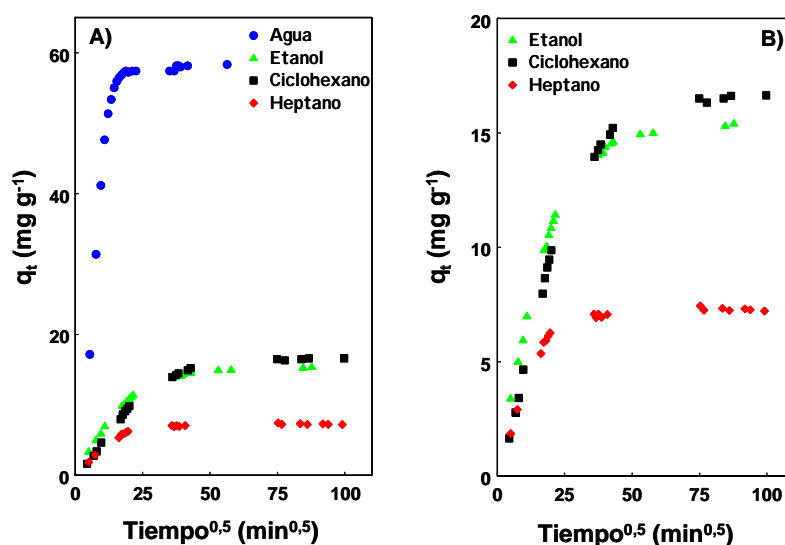


Figura 4.35. *Difusión intraparticular del naftaleno empleando: A) distintos disolventes, B) sólo disolventes orgánicos.*

Todos los disolventes mostraron tres etapas diferenciadas, excepto el heptano que sólo presenta dos tramos lineales. La primera etapa se asocia con la transferencia de masa externa, con la difusión del adsorbato a través de la película externa. La segunda, se corresponde con la difusión de las moléculas a través de la porosidad del carbón activado, y finalmente, el último tramo horizontal, paralelo para todos los disolventes, corresponde al equilibrio [MEDLEY, 1959]. En el caso del heptano, la etapa primera asociada a la transferencia de masa no se aprecia, su primer tramo lineal se corresponde con la difusión intraparticular.

Se puede calcular el valor de la constante de velocidad de transferencia de masa externa (k_s) a partir de la pendiente de la representación de C/C_0 frente al tiempo (Figura 4.33), considerando para el ajuste únicamente los puntos correspondientes al estadio donde es predominante la difusión a través de la película externa [AL-GHOUTI, 2009]. El valor más alto (Tabla 4.16) se obtiene cuando el disolvente empleado es el agua (aproximadamente 9 veces superior que los obtenidos para los disolventes orgánicos), lo que indica la rápida difusión externa en este caso. Ciclohexano y etanol muestran un valor similar para dicha constante de velocidad, a pesar de su diferente polaridad. En el caso del agua, la etapa de difusión intraparticular se inicia aproximadamente a los 120 minutos. A medida que se incrementa la hidrofobicidad del disolvente los tiempos requeridos son mayores (i.e., 366 y 374 min para etanol y para ciclohexano, respectivamente). De estos resultados se deduce que la difusión externa se produce más rápidamente cuanto mayor sea la diferencia entre la hidrofobicidad del adsorbato y del disolvente.

El valor de la pendiente del segundo tramo lineal (primer tramo en el caso del heptano), correspondiente a la etapa de difusión intraparticular, proporciona la constante de velocidad (k_p) de esta etapa. Los valores obtenidos con los distintos disolventes siguen la secuencia: agua >> heptano > ciclohexano > etanol. Se puede observar que existe una cierta correlación lineal ($r^2 = 0,98$) entre la hidrofobicidad del disolvente, expresado en términos del valor del coeficiente de partición de octanol-agua, y la velocidad de difusión intraparticular (Figura 4.36). Cuanto más hidrofóbico es el disolvente menor es la rapidez con que difunde a través del entramado poroso del adsorbente.

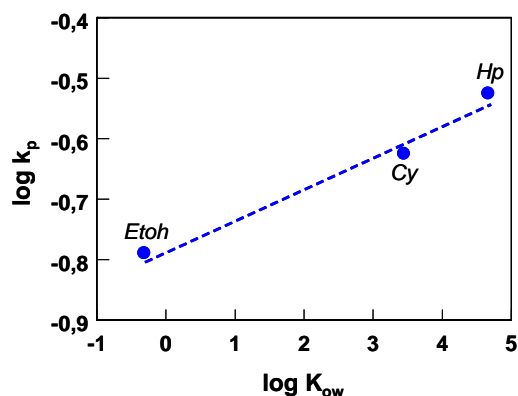


Figura 4.36. Correlación entre la constante de velocidad de la difusión intraparticular ($\log k_p$) y la polaridad del medio ($\log K_{ow}$). (EtOH = etanol, Cy = ciclohexano, Hp = heptano).

Por otro lado, el valor de la ordenada en el origen de este segundo tramo lineal (primero para el heptano) da una idea del espesor de la película externa (B). Tal como se puede observar (Tabla 4.16), el valor más bajo obtenido, prácticamente cero, lo registra el heptano, indicando que la transferencia de masa externa en este caso podría considerarse despreciable; con lo que la difusión intraparticular se consideraría como la etapa determinante de la velocidad global del proceso de adsorción de naftaleno. Este hecho es concomitante con el bajo valor de la constante de velocidad (constante de pseudo-segundo orden) del proceso global de retención.

También parece existir una correlación lineal ($r^2 = 0,99$) entre el espesor de la película externa y la cantidad retenida de naftaleno (Figura 4.37), corroborando la elevada afinidad del naftaleno hacia los disolventes orgánicos y por tanto su tendencia a permanecer en la disolución cuando se emplean dichos disolventes.

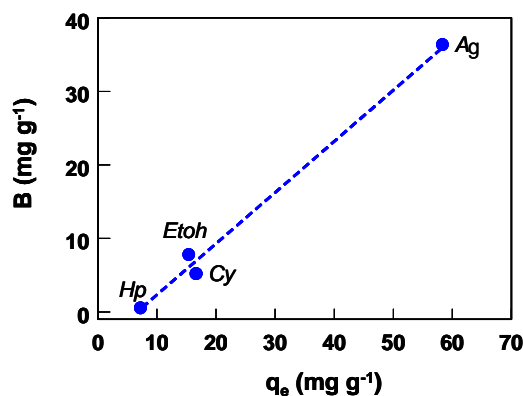


Figura 4.37. Correlación entre el espesor de la película externa (B) y la cantidad retenida de naftaleno en el equilibrio (q_e). (Ag = agua, Etoh = etanol, Cy = ciclohexano, Hp = heptano).

En resumen, se puede decir que la adsorción de naftaleno en carbones activados sigue una cinética de pseudo-segundo orden, aunque es un proceso complejo que no se puede explicar únicamente mediante un modelo cinético simple. La difusión intraparticular juega un papel muy importante en el proceso de adsorción, pero no se puede considerar exclusivamente como la etapa limitante de la velocidad en los sistemas naftaleno/disolvente estudiados. La velocidad global del proceso está controlada simultáneamente por la difusión externa y por la difusión intraparticular en los poros del carbón activado, cuando se usan como disolventes agua, etanol y ciclohexano. En el caso del heptano, los resultados obtenidos indican que únicamente la velocidad del proceso viene determinada por la difusión interna.

La afinidad de las moléculas del naftaleno con el disolvente afecta tanto a la velocidad del proceso como a la capacidad de retención. La dependencia de la constante de velocidad de la etapa de difusión intraparticular con la hidrofobicidad del disolvente, confirma que la afinidad del sistema adsorbente/disolvente disminuye la velocidad de adsorción. Por otro lado, la existencia de una relación entre el espesor de la película externa

y la capacidad de adsorción ratifica la tendencia del naftaleno a permanecer en la disolución cuando se emplean disolventes orgánicos, viéndose reducida de esta forma la cantidad final retenida del mismo.

b. Adsorción en el equilibrio

Una vez establecido el tiempo necesario para que se alcance el equilibrio se obtuvieron las isothermas experimentales de adsorción, siguiendo el protocolo de trabajo descrito en el Apartado 3.3.2, para cada sistema naftaleno/disolvente. Para el estudio se empleó como adsorbente la serie de carbones activados obtenida a partir de la oxidación en vía húmeda del carbón Q.

En la Figura 4.38 se muestran las isothermas experimentales de adsorción en los diferentes disolventes estudiados. Las isothermas experimentales fueron ajustadas a los modelos de Freundlich y Langmuir. Los resultados se recogen en la Tabla 4.18, siendo el modelo de Freundlich el que proporciona el mejor ajuste. En un primer lugar, hay que remarcar que la capacidad de adsorción de naftaleno en agua es notoriamente mayor que en los disolventes orgánicos.

Tal como se observa en la Figura 4.38.A, correspondiente a las isothermas experimentales obtenidas para el carbón más hidrofóbico, Q, la isoterma de adsorción de naftaleno en etanol prácticamente se solapa con la de ciclohexano. Por el contrario, la disminución en la adsorción es muy significativa cuando el disolvente empleado es el heptano. Para las muestras oxidadas se observa una tendencia diferente.

En el caso del carbón activado QS (Figura 4.38.B), las isothermas de adsorción de naftaleno en etanol y heptano son muy similares, con pequeñas diferencias en la cantidad adsorbida a bajas concentraciones. En cambio la retención de naftaleno es marcadamente superior en ciclohexano. Mientras

que QN20 sigue, en cierta manera, la misma tendencia que QS -aunque con mayores diferencias entre las isothermas en heptano y etanol-, el comportamiento del carbón más oxidado (QN60) es muy diferenciado. En esta muestra, la capacidad de retención de naftaleno en los distintos disolventes evaluados sigue la tendencia: ciclohexano ~ heptano > etanol.

Tabla 4.18. *Parámetros obtenidos del ajuste de las isothermas de adsorción de equilibrio al modelo de Langmuir y al de Freundlich (etanol = Etoh, ciclohexano = Cy, heptano = Hp)*

		Langmuir			Freundlich		
		q_m (mg g ⁻¹)	K_L (L mg ⁻¹)	r^2	K_F (mg g ⁻¹)(L mg ⁻¹) ^{1/n}	n_F	r^2
Q	Etoh	13,21	2,71	0,585	4	0,25	0,989
	Cy	17	0,57	0,913	7	3,31	0,994
	Hp	5	4,5	0,843	3	0,36	0,997
<hr/>							
QS	Etoh	9,57	3,48	0,628	3	0,31	0,992
	Cy	17	0,33	0,938	6	0,34	0,994
	Hp	7	1,16	0,880	3	0,42	0,995
<hr/>							
QN20	Etoh	10,64	24,74	0,467	4	0,29	0,984
	Cy	17	0,53	0,916	7	0,31	0,994
	Hp	7	5,4	0,754	4	0,36	0,991
<hr/>							
QN60	Etoh	8,85	0,38	0,864	3	0,38	0,990
	Cy	10	1,6	0,835	5	0,29	0,992
	Hp	9	0,88	0,936	4	0,38	0,994

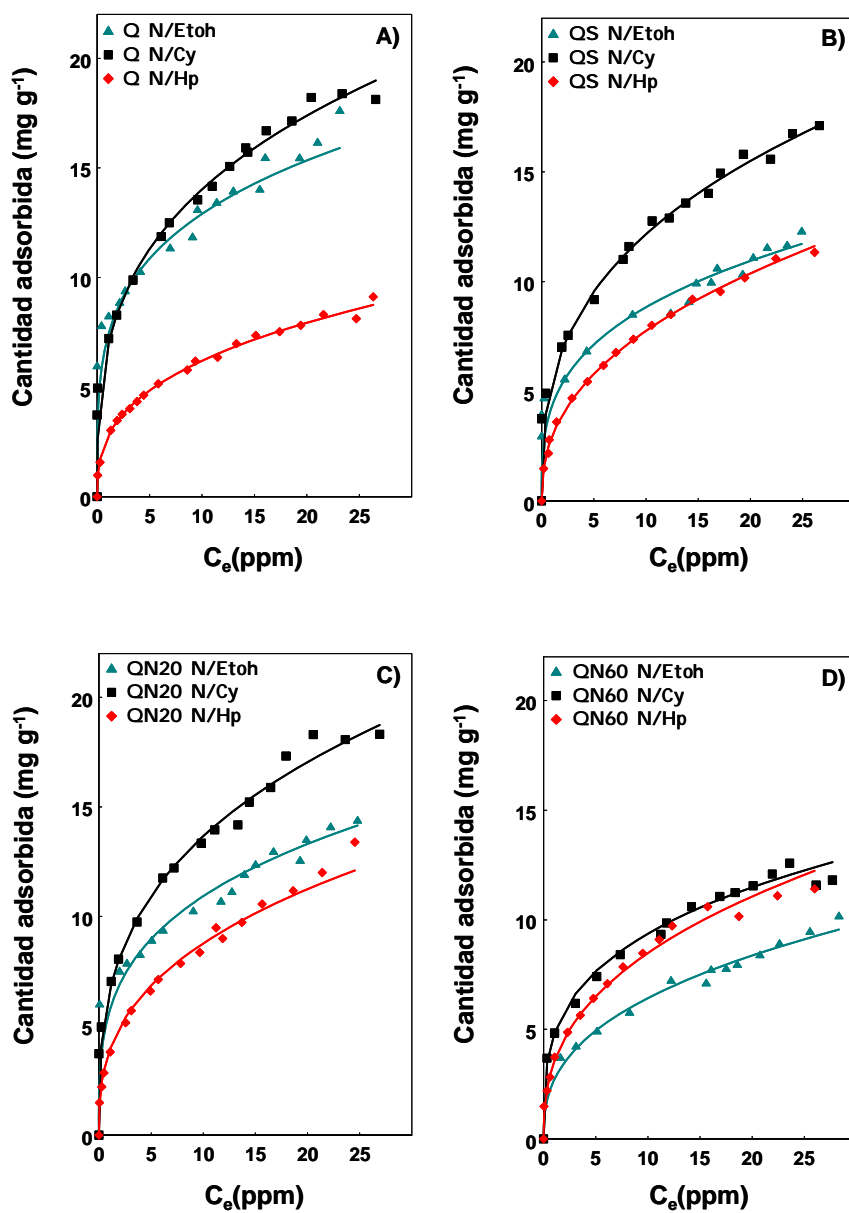


Figura 4.38. *Isotermas de adsorción de naftaleno (N) empleando como disolventes etanol (Etoh), ciclohexano (Cy), heptano (Hp), y como adsorbentes los carbones activados: A) Q, B) QS, C) QN20, y D) QN60.*

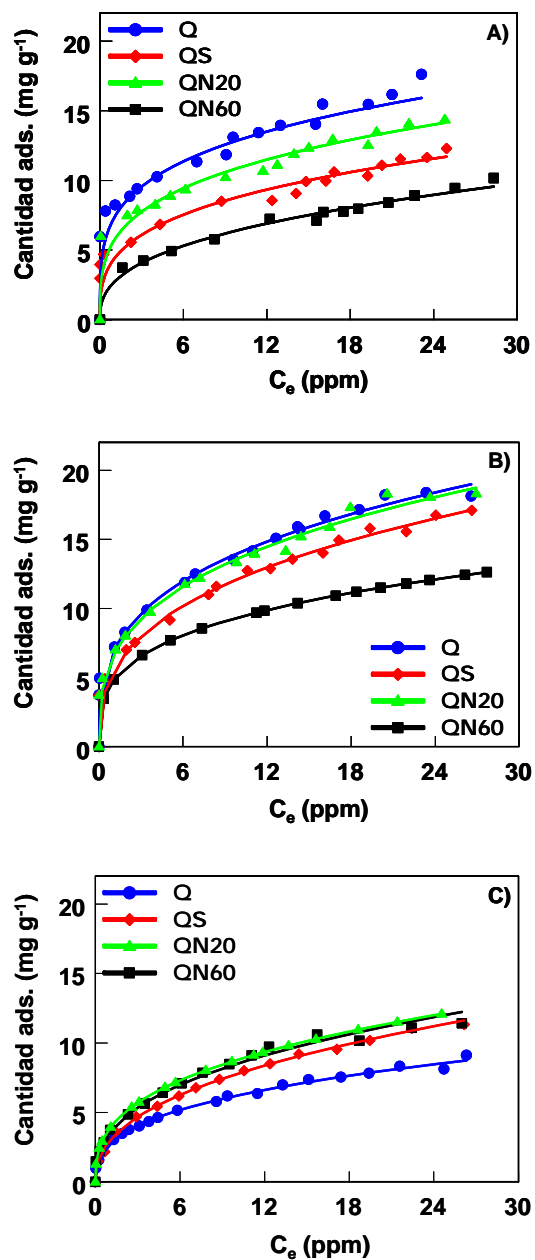


Figura 4.39. *Isotermas experimentales de adsorción de naftaleno empleando como adsorbente la serie de carbones activados Q, y como disolventes: A) etanol, B) ciclohexano y C) heptano.*

Tal como se aprecia en la Figura 4.38.D, las diferencias entre las isothermas obtenidas para los tres disolventes en este carbón (QN60) son menores; además, la retención se reduce cuando se emplea etanol como disolvente, lo que sugiere que la fase alcohólica es capaz de desplazar al adsorbato.

Comparando las isothermas de adsorción de naftaleno en la serie de carbones para cada disolvente (Figura 4.39), se obtienen resultados interesantes.

Por un lado, en medio ciclohexano y etanol, la tendencia seguida es la misma que la que se registra cuando el disolvente es el agua: la capacidad de adsorción de naftaleno es inversa a la concentración de grupos superficiales oxigenados y, consecuentemente, a la polaridad de los carbones activados. Sorprendentemente, cuando el disolvente es heptano, la capacidad de retención de naftaleno aumenta en los carbones con mayor contenido en oxígeno. Este hecho indica la existencia de una fuerte competitividad entre naftaleno y heptano por los centros de adsorción en los carbones activados.

Al contrario de lo que sucede en medio acuoso, en medio orgánico (heptano), la capacidad de retención de naftaleno se favorece en los carbones oxidados, poniendo de manifiesto el papel de la polaridad del carbón en la capacidad de retención. Para comprender este comportamiento es necesario evaluar las interacciones naftaleno-disolvente y disolvente-adsorbente, lo cual se llevó a cabo desde un enfoque triple.

Interacciones naftaleno-adsorbente

En primer lugar se procedió al análisis termogravimétrico de los carbones tras la adsorción (series saturadas) en cada uno de los disolventes orgánicos, en ausencia y presencia de naftaleno (Figuras 4.40, 4.41, 4.42). Los picos de desorción obtenidos a temperaturas superiores a 700 °C en los

carbones activados oxidados se corresponden con la desorción de los grupos funcionales, tal como se comentó anteriormente. Los termogramas obtenidos para los adsorbentes saturados únicamente con los disolventes (ausencia de naftaleno) permiten asignar los picos a temperaturas inferiores a 250 °C, a la desorción del disolvente. Cuando se incorpora naftaleno a las disoluciones aparece un pico centrado alrededor de 400 °C, que por tanto se pueden asignar a la eliminación del naftaleno fisisorbido en la estructura porosa de los carbones activados.

Al igual que ocurría en medio acuoso, es interesante subrayar que el pico de desorción del naftaleno aparece desplazado a temperaturas inferiores en los carbones oxidados, para los tres disolventes empleados, siendo el carbón hidrofóbico Q, el que lo presenta a una temperatura superior. Esto corrobora que las fuerzas responsables de la adsorción del naftaleno son mayores cuanto más hidrofóbico sea el carbón activado empleado.

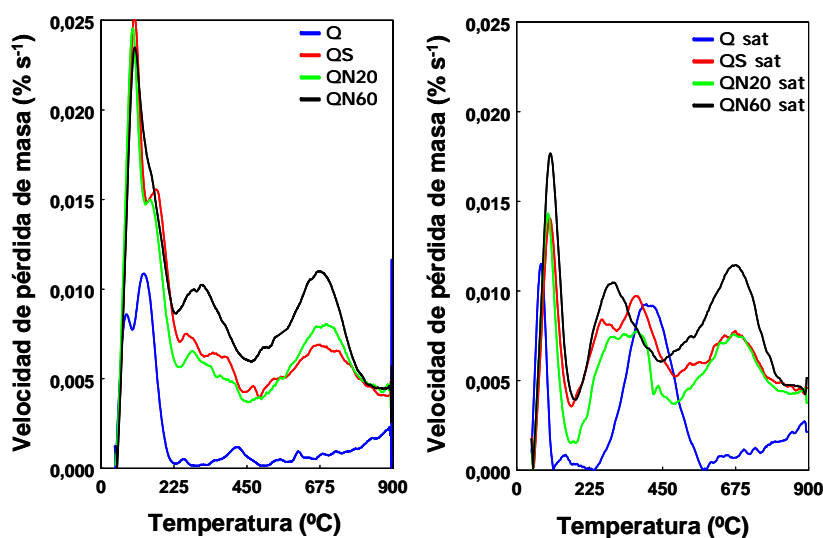


Figura 4.40. *Perfiles de desorción correspondientes a los carbones activados antes y después de saturarlos con naftaleno (sat), cuando el disolvente empleado es etanol.*

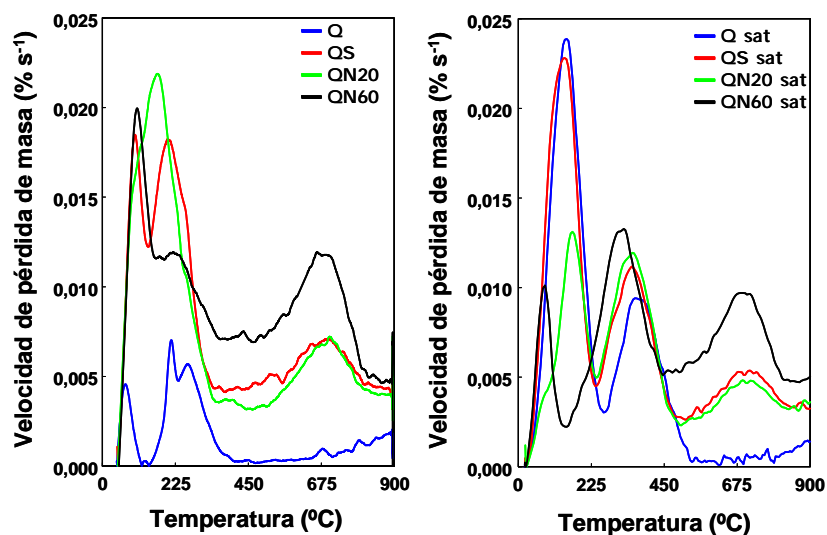


Figura 4.41. Perfiles de desorción correspondientes a los carbones activados antes y después de saturarlos con naftaleno (sat) cuando el disolvente empleado es ciclohexano.

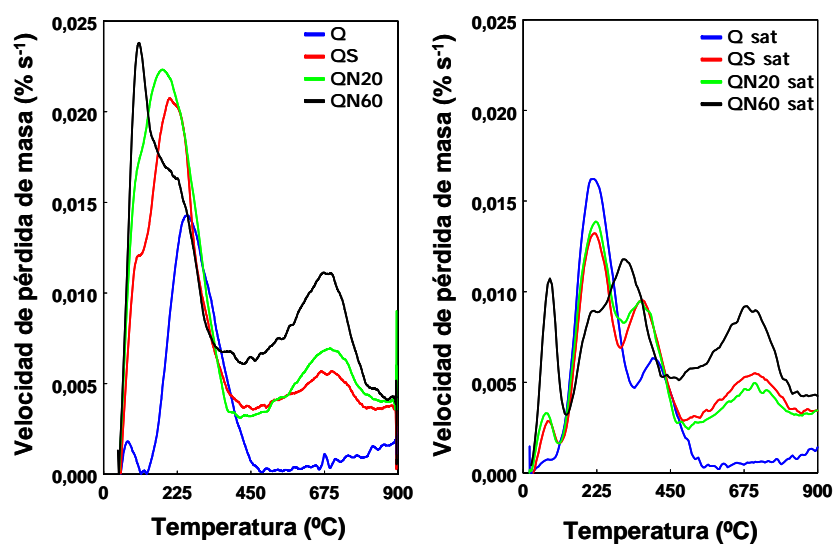


Figura 4.42. Perfiles de desorción correspondientes a los carbones activados antes y después de saturarlos con naftaleno (sat) cuando el disolvente empleado es heptano.

Interacciones naftaleno-disolvente

Las interacciones naftaleno-disolvente pueden ser evaluadas, desde un punto de vista cuantitativo, a partir de la solubilidad del naftaleno en los distintos disolventes. Así, las fracciones molares de naftaleno en etanol, heptano y ciclohexano son 0,04, 0,13 y 0,15, respectivamente [IUPAC-NIST, 2009]. A partir de estos valores se observa claramente que la afinidad de este compuesto aromático hacia la fase líquida es mayor en medio alcohólico, y marcadamente inferior en el caso del heptano. Es razonable por tanto pensar que la capacidad de adsorción disminuya a medida que aumenta la afinidad (solubilidad) por la fase líquida.

Los resultados obtenidos (Figura 4.38), sin embargo, no se pueden justificar considerando únicamente las interacciones naftaleno-disolvente como las responsables en el proceso de adsorción de naftaleno disuelto en disolventes orgánicos. Si se considera la baja solubilidad del naftaleno en etanol, respecto a los otros dos disolventes, se esperaría una mayor retención en todos los casos, y tal efecto no se observa. Se hace por tanto necesario la evaluación de otros posibles factores para encontrar una justificación a estos hechos.

Interacciones disolvente-adsorbente

La capacidad de adsorción de naftaleno en carbones activados puede verse afectada por la retención competitiva de un segundo componente, en este caso el disolvente, que vendrá determinada por la afinidad entre ambas fases adsorbente-disolvente. El efecto competitivo puede ser evaluado, de forma cuantitativa, considerando el coeficiente de partición octanol-agua. En la Tabla 4.19 se muestran los valores de este parámetro, correspondientes a los disolventes orgánicos empleados y al naftaleno [REID, 1986].

Tabla 4.19. *Coeficientes de partición octanol-agua del naftaleno y de los disolventes empleados*

	K_{ow}
Naftaleno	2200
Etanol	0,48
Ciclohexano	2200
Heptano	31623

Tal como se puede observar, el valor de este coeficiente para el heptano es alrededor de quince veces superior al de los otros disolventes e incluso al del propio naftaleno. Esto pone de manifiesto la alta hidrofobicidad de este disolvente, mostrándolo como un efectivo competidor del adsorbato por los centros activos de adsorción presentes en los carbones activados. Además, no hay que olvidar que se trabaja con disoluciones diluidas, con lo que el número de moléculas de disolvente que pueden competir es muchísimo mayor que las del adsorbato, lo cual conduce a una menor retención del contaminante.

Volviendo a las isothermas experimentales de adsorción (Figura 4.38), el efecto competitivo del disolvente parece ser mucho más significativo en el caso del carbón más hidrofóbico, Q, como se deduce de la caída en la pendiente de la isoterma.

A medida que se oxidan los carbones, su polaridad aumenta, con lo que la afinidad del carbón por el heptano es menor, conduciendo a una mayor cantidad de naftaleno retenido (menor retención o competencia de heptano). Así, las diferencias entre la capacidad de adsorción de naftaleno cuando se emplean como disolventes ciclohexano y heptano se hacen menores con la oxidación de los carbones activados.

Si bien los carbones hidrofílicos presentan menos afinidad por el disolvente más hidrofóbico (heptano), con lo que se reducen las diferencias en la adsorción de naftaleno, la tendencia opuesta se encuentra cuando se emplea un disolvente polar como etanol. En este caso, cuando la polaridad del adsorbente se incrementa con la oxidación, la afinidad por los disolventes polares se ve incrementada también, con lo que el efecto competitivo por parte de ellos empieza a ser significativo, desencadenando una menor retención del compuesto objeto de estudio.

Efecto competitivo-accesibilidad

Sin embargo, es conveniente tener en cuenta que el efecto competitivo puede estar condicionado por la accesibilidad de las moléculas del disolvente a la distribución polimodal de poros del adsorbente. Considerando la estructura del naftaleno y sus dimensiones (0,74 x 0,92 x 0,39 nm [SANDER, 1997]), se puede asumir que no existen restricciones para acceder al entramado poroso del carbón.

Para evaluar la accesibilidad de los disolventes a la porosidad de los materiales, se obtuvieron las isothermas de adsorción de vapores a 25 °C empleando los disolventes estudiados (Figura 4.43, ver Figuras A.I.4 y A.I.5 del Anexo I). Las cantidades adsorbidas se expresan en términos de volumen de líquido, asumiendo los valores de densidad 0,784, 0,774 y 0,680 g cm⁻³, para etanol, ciclohexano y heptano, respectivamente.

Todas las isothermas pertenecen al tipo I de la clasificación BDDT, caracterizadas por una rápida y gran adsorción en el intervalo de presiones relativas bajas. A altas presiones relativas, no se alcanza una meseta, “plateau”, definida y paralela al eje de abscisas, sino que la cantidad adsorbida aumenta ligeramente con la presión relativa, indicando que estos adsorbentes presentan cierto grado de mesoporosidad. Estas primeras

valoraciones cualitativas concuerdan con la caracterización textural obtenida, previamente, a partir de las isothermas de adsorción de nitrógeno a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Apartado 4.2.1.1).

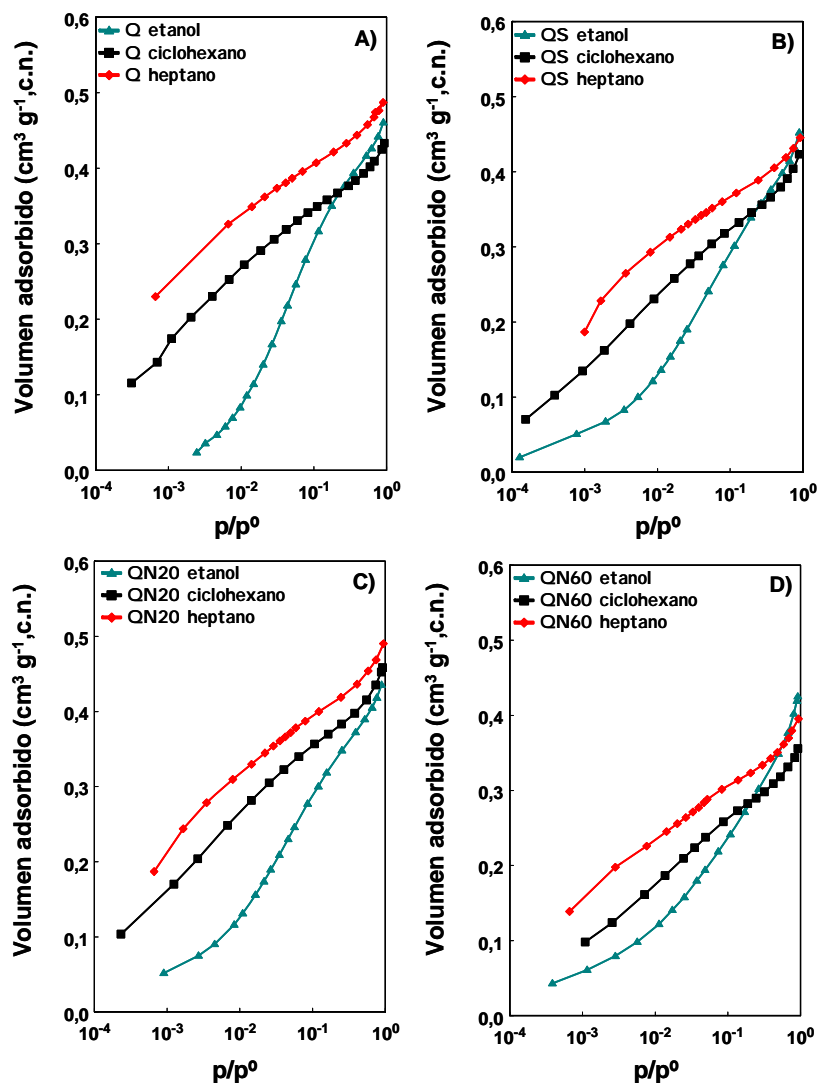


Figura 4.43. *Isotermas de adsorción de etanol, ciclohexano y heptano, empleando como adsorbentes: A) Q, B) QS, C) QN20 y D) QN60, en escala semilogarítmica.*

Las isothermas de adsorción de ciclohexano y heptano son paralelas en todo el intervalo de presiones relativas, independientemente de la naturaleza hidrofílica/hidrofóbica del carbón activado. Sin embargo, el etanol muestra dos comportamientos distintos, distinguiéndose dos zonas bien diferenciadas en el intervalo de altas y de bajas presiones relativas.

El intervalo de presiones relativas correspondiente a la saturación ($p/p^0 \sim 1$) parece estar más influenciado por la porosidad del adsorbente. La secuencia de adsorción seguida en esta región es: heptano > etanol > ciclohexano, excepto para la muestra más oxidada, QN60. Esta tendencia sigue el mismo orden que los diámetros de las moléculas (0,43, 0,45, 0,48 nm, heptano, etanol y ciclohexano, respectivamente), lo que sugiere la existencia de cierta limitación en la accesibilidad para el ciclohexano.

Estos hechos se cotejaron con los resultados obtenidos tras aplicar el método de Dubinin-Radushkevich (DR) a las isothermas de adsorción de vapores (Tabla 4.20). El volumen de microporos accesible al ciclohexano es aproximadamente diez veces inferior al correspondiente para el heptano. De esta forma se confirma de forma cuantitativa el efecto de exclusión de tamaños.

Tabla 4.20. *Parámetros calculados a partir del método DR aplicado a las isothermas de adsorción de vapores (etanol = Etoh, ciclohexano = Cy, heptano = Hp)*

	W_0 Etoh ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	E Etoh (kJ mol^{-1})	W_0 Cy ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	E Cy (kJ mol^{-1})	W_0 Hp ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	E Hp (kJ mol^{-1})
Q	0,453	9,0	0,384	19,0	0,426	24,1
QS	0,384	11,0	0,362	17,5	0,394	21,8
QN20	0,365	11,3	0,393	18,2	0,416	22,0
QN60	0,268	13,0	0,292	16,1	0,322	20,7

En el intervalo de presiones relativas bajas, la tendencia seguida para todos los carbones en la cantidad adsorbida varía según: heptano > ciclohexano > etanol. Por otro lado, las diferencias entre la adsorción de hidrocarburos no polares, ciclohexano, heptano y etanol, disminuye a medida que aumenta la polaridad del adsorbente (Figura 4.43). Esta tendencia se puede justificar teniendo en cuenta el tipo de interacciones que tienen lugar entre el carbón activado y el vapor/disolvente en cada caso.

Considerando la naturaleza no polar de heptano y ciclohexano, su mayor adsorción se puede atribuir a las interacciones no específicas entre las paredes hidrofóbicas de los poros del carbón y las moléculas del vapor. En el caso del etanol, además de las interacciones no específicas entre la cadena alifática de este compuesto y el carbón, se producen interacciones específicas entre la parte polar de la molécula (grupo OH) y los grupos superficiales oxigenados del carbón.

Comparando entre sí las isotermas de etanol (Figura 4.44) se observa que los carbones activados oxigenados adsorben más etanol que el carbón de partida a presiones relativas bajas, poniendo de manifiesto la importancia de las interacciones específicas entre las funcionalidades oxigenadas generadas tras el proceso oxidativo y los grupos hidroxilo del etanol. En la zona de presiones relativas altas, los carbones activados Q y QS retienen aproximadamente el mismo volumen de etanol, lo que corrobora el papel de la porosidad del adsorbente en este intervalo de presiones, ya que ambos carbones presentaban un desarrollo textural similar. Por otro lado, la disminución de etanol retenido a saturación por parte del QN60 se puede atribuir al descenso en la microporosidad que experimentó este carbón tras la oxidación.

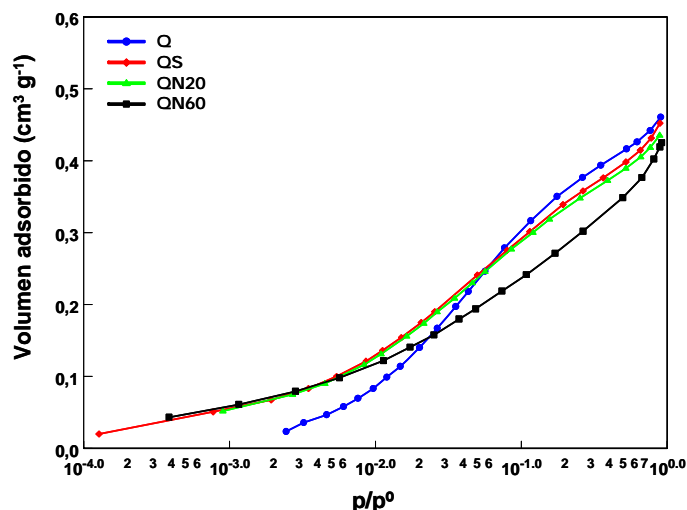


Figura 4.44. *Isotermas de adsorción de etanol de la serie Q.*

Por otro lado, el hecho de que la cantidad de etanol adsorbida aumente en la serie de carbones oxidados confirma que el intervalo de presiones relativas bajas es más sensible a la química superficial de los carbones activados.

Tanto el papel de las funcionalidades generadas en los carbones activados como el efecto de exclusión de tamaño detectado para el ciclohexano se corroboraron por calorimetría de inmersión.

En la Figura 4.45 se representa la entalpía específica de inmersión obtenida para disolventes de distinta polaridad y tamaño. Este valor se obtiene normalizando la entalpía de inmersión respecto a las áreas superficiales calculadas a partir del método BET aplicado a las isoterma de nitrógeno a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$. Además de los disolventes estudiados en la adsorción de naftaleno (etanol, ciclohexano, agua y heptano), se ha incluido el benceno como referencia.

La entalpía específica de inmersión obtenida para el benceno y el heptano es prácticamente la misma, independientemente del carbón activado

empleado (Figura 4.45). La oxidación de los carbones no provoca ningún tipo de modificación en el valor de la entalpía. El benceno y el heptano, a pesar de presentar dimensiones diferentes (0,37 y 0,43 nm), tienen acceso a la misma fracción de porosidad. No sucede lo mismo cuando se emplea una molécula de mayor tamaño, como es el ciclohexano (0,48 nm). En este caso se recogen valores de entalpías específicas menores, lo cual pone de manifiesto la dificultad que presenta el ciclohexano para acceder a la misma porosidad que alcanzan los otros dos disolventes orgánicos. Se confirma, por tanto, la existencia de un efecto de exclusión de tamaño por parte del ciclohexano, detectado previamente cuando se realizó la adsorción de vapores. Hay que señalar que, al igual que sucedía con el heptano y el benceno, el carácter hidrofóbico/hidrofílico de los carbones activados no modifica el valor de la entalpía del ciclohexano, reuniéndose valores similares para cada carbón, independientemente del grado de oxidación presentado; lo cual es razonable, puesto que las únicas interacciones posibles entre estos disolventes y los adsorbatos son interacciones no específicas.

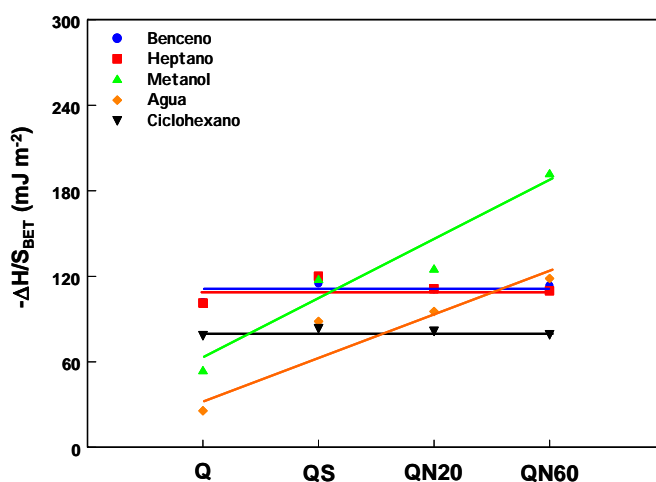


Figura 4.45. Entalpía específica de inmersión de distintos disolventes, calculada para la serie de carbones activados Q.

El efecto de exclusión se observa también claramente comparando las áreas superficiales accesibles para cada disolvente no polar, obtenidas a partir de los datos aportados por calorimetría de inmersión (Tabla 4.21).

El benceno y el heptano no presentan restricciones de acceso a la porosidad de los carbones activados, tal como se extrae de la similitud del valor de las áreas para estos dos disolventes y al área superficial específica obtenida a partir de las isothermas de adsorción de nitrógeno. Por el contrario, el área accesible para el ciclohexano es un 20 % menor, confirmando la existencia de un efecto de exclusión de tamaño.

Tabla 4.21. Áreas superficiales accesibles para el benceno (Bz), heptano (Hp) y ciclohexano (Cy) calculadas por calorimetría de inmersión, y áreas superficiales calculadas aplicando el método BET a las isothermas de nitrógeno a -196 °C

	ΔH_{Hp} (kJ mol ⁻¹)	S_{Hp} (m ² g ⁻¹)	ΔH_{Bz} (kJ mol ⁻¹)	S_{Bz} (m ² g ⁻¹)	ΔH_{Cy} (kJ mol ⁻¹)	S_{Cy} (m ² g ⁻¹)	S_{BET} (m ² g ⁻¹)
Q	117,0	1062	117,8	1033	90,5	873	1156
QS	125,7	1141	120,6	1058	87,3	842	1048
QN20	111,6	1013	111,2	976	81,6	787	1003
QN60	92,5	839	95,7	839	66,6	642	843

La presencia de interacciones específicas se pone de manifiesto cuando se emplean disolventes polares, como el metanol y el agua. Tal como se puede observar en la Figura 4.45, para estos casos, ya no sucede lo mismo que ocurría con los disolventes orgánicos no polares; el valor de la entalpía específica aumenta en los carbones oxidados como consecuencia de las interacciones específicas entre los grupos funcionales del carbón y los grupos hidroxilos del disolvente, alcanzándose el valor más elevado para la muestra QN60, que presentaba un mayor contenido en oxígeno. Por otro

lado, la entalpía de inmersión en metanol es superior a la del agua para todos los carbones, como consecuencia de las interacciones no específicas que tienen lugar por parte del grupo metilo del alcohol.

A lo largo de este segundo apartado del Capítulo 4 se ha evaluado la adsorción de naftaleno, empleando para este fin dos series de carbones activados comerciales. El empleo de ambas series permitió obtener información sobre cómo influyen las características del carbón activado, tanto su química superficial como su textura, en el proceso de adsorción de un compuesto apolar. Ambos tratamientos, oxidación en vía húmeda con distintos agentes oxidantes, o tratamiento térmico, permitieron obtener carbones activados con química superficial diferente pero manteniendo el desarrollo textural del carbón activado original. Cuando se emplean agentes oxidantes fuertes y altas temperaturas, las características del carbón activado de partida se modifican notoriamente.

Los resultados confirman que la adsorción de naftaleno depende fuertemente de la distribución de poros del adsorbente, principalmente de su microporosidad. El estudio de las características texturales de los carbones activados después de la retención de naftaleno confirmó que la adsorción de este hidrocarburo aromático policíclico tiene lugar preferentemente en microporos menores de 1 nm.

El empleo de materiales con propiedades texturales similares y distinta química superficial ha permitido concluir que la funcionalización de la superficie del carbón activado afecta negativamente a la eliminación de naftaleno. Este comportamiento encuentra parte de su justificación en la naturaleza de las interacciones π - π , que tienen lugar entre las regiones ricas en electrones localizadas en las capas grafénicas con los electrones π del adsorbato. Los grupos superficiales oxigenados afectan negativamente a la densidad electrónica de las capas grafénicas, provocando una disminución de

la interacción, que finalmente se traduce en una menor cantidad adsorbida de naftaleno.

Pero por otro lado, el carácter hidrofílico de los carbones pone de relieve que el papel desempeñado por el disolvente en el proceso de adsorción no se puede menospreciar. Se ha comprobado que el agua puede llegar a competir con el adsorbato por los centros activos de adsorción. La existencia de interacciones específicas -enlaces de hidrógeno- entre el agua y los grupos oxigenados presentes en la superficie del carbón, provoca la disminución en la retención del hidrocarburo; al mismo tiempo, puede tener lugar un efecto de exclusión, producido por la formación de organizaciones moleculares tridimensionales entre las moléculas de agua, que bloquearían el acceso de las moléculas de naftaleno al entramado poroso de los carbones activados.

Cuando la adsorción se lleva a cabo en un medio orgánico, la mayor energía de solvatación del naftaleno en el disolvente no polar conduce a una menor retención de naftaleno. Al contrario que en fase acuosa, el efecto competitivo que se puede producir por parte del disolvente no polar puede minimizarse al aumentar la polaridad del adsorbente como consecuencia de la funcionalización del mismo. Este efecto competitivo vendrá condicionado por la accesibilidad del disolvente al entramado poroso del carbón activado.

A partir de los estudios cinéticos realizados se ha conseguido obtener una visión más completa del proceso de adsorción de naftaleno. Los resultados obtenidos denotan que la adsorción de naftaleno no se puede explicar a través de un único modelo cinético simple. La difusión intraparticular juega un papel muy importante en el proceso de adsorción, aunque no es el factor limitante de la velocidad, ya que la difusión externa ha de ser considerada también.

4.3. EFECTO DEL DESARROLLO TEXTURAL EN LA ADSORCIÓN DE NAFTALENO

Con el propósito de estudiar el efecto del desarrollo textural del adsorbente en la retención de hidrocarburos aromáticos policíclicos, se evaluó la adsorción de naftaleno empleando una serie de carbones activados procedentes de residuo plástico de polietilentereftalato (PET). La descripción del procedimiento seguido para la obtención de dicha serie se encuentra detallada en el Apartado 3.1.1. Se preparó una serie de carbones activados obtenidos a partir de PET granulado con distinto grado de activación (5, 20, 39 y 50 %), empleando como gas activante dióxido de carbono.

4.3.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS CARBONES ACTIVADOS OBTENIDOS A PARTIR DE RESIDUOS PLÁSTICOS

4.3.1.1. Caracterización textural

Las isotermas de adsorción de N_2 se muestran en la Figura 4.46. Todas las isotermas son del tipo I según la clasificación BDDT, indicando que son materiales principalmente microporosos. Se puede observar como a medida que aumenta el grado de activación de las muestras hay un claro aumento en la cantidad de nitrógeno adsorbido, como consecuencia de la creación de porosidad durante la activación. La forma de la “rodilla” de las isotermas de adsorción proporciona información sobre el tipo de microporosidad generada. De esta manera, mientras que la muestra P5 presenta una isoterma de tipo I en la clasificación de BDDT, con una “rodilla” marcada a presiones relativas bajas ($p/p^\circ < 0,1$), a medida que aumenta el grado de activación de las muestras se observa un ensanchamiento de la curvatura, dando lugar a una concavidad abierta ($p/p^\circ \sim 0,3$) para la muestra P50.

Esto se relaciona con la presencia de microporosidad estrecha (microporos de tamaño inferior a 0,7 nm), en los carbones P5 y P20, que se ensancha paulatinamente para grados de activación elevados, generando microporosidad ancha y mesoporosidad en las muestras más activadas (P50).

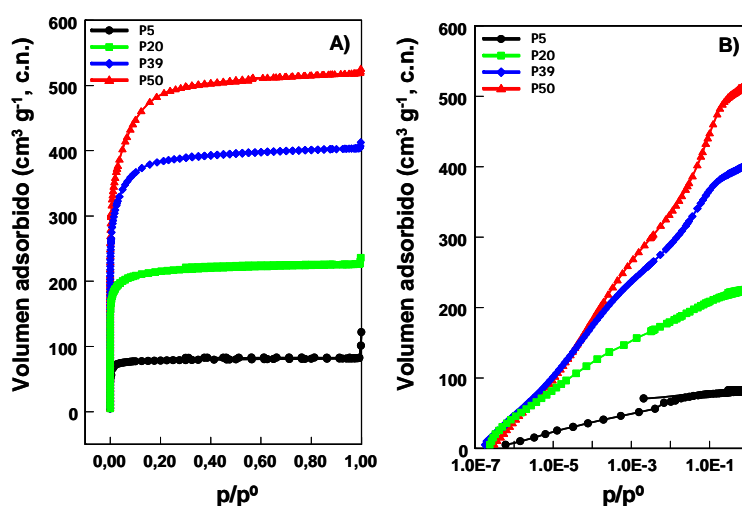


Figura 4.46. *Isotermas de adsorción de N_2 a $-196^\circ C$ de las muestras de PET a distintos grados de activación: A) escala lineal, B) escala semilogarítmica.*

Se obtiene una información más completa representando las isotermas en escala semilogarítmica (Figura 4.46.B). Tal como se puede observar, todas las muestras presentan un significativo volumen de adsorción de nitrógeno a presiones relativas inferiores a 10^{-5} , lo que denota la presencia de una gran cantidad de microporos estrechos. A pesar de ello, la importancia relativa de la microporosidad estrecha disminuye a medida que aumenta el grado de quemado de las muestras. Mientras que para las muestras de bajo nivel de quemado (5, 20 %) la cantidad adsorbida de nitrógeno en este intervalo de presiones representa un alto porcentaje del volumen total adsorbido, para las muestras de mayor grado de activación (39, 50 %) la cantidad adsorbida en el intervalo de presiones correspondiente

a los microporos anchos, e incluso la contribución de mesoporos, cobra mayor relevancia.

La evolución de la porosidad se corrobora con los parámetros texturales, tales como el área superficial o la distribución de tamaños de poro obtenidos mediante la aplicación de los métodos BET y DFT a las isothermas de adsorción de N_2 . Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 4.22.

Tabla 4.22. *Parámetros texturales obtenidos a partir de las isothermas de adsorción de N_2 a -196°C de la serie PET*

Muestra	S_{BET}	V_{TOTAL}	DFT		
	$(\text{m}^2 \text{g}^{-1})$	$(p/p^0 < 0,99)$ $(\text{cm}^3 \text{g}^{-1})$	$V_{\text{micro. estrechos}}$ $(\text{cm}^3 \text{g}^{-1})$	$V_{\text{micro. anchos}}$ $(\text{cm}^3 \text{g}^{-1})$	$V_{\text{meso.}}$ $(\text{cm}^3 \text{g}^{-1})$
P5	322	0,127	0,044	0,059	0,001
P20	846	0,350	0,156	0,123	0,012
P39	1483	0,624	0,187	0,304	0,031
P50	1825	0,802	0,182	0,394	0,101

$V_{\text{micro. estrechos}}$ = volumen de microporos de diámetro: $\phi < 0,7 \text{ nm}$

$V_{\text{micro. anchos}}$ = volumen de microporos de diámetro: $0,7 \text{ nm} < \phi < 2 \text{ nm}$

De los resultados obtenidos, se observa un incremento significativo en el área superficial con el grado de activación de las muestras, presentando el carbón activado al 50 % (muestra P50) un área superficial unas seis veces mayor que la muestra activada al 5%.

La aplicación del método DFT a las isothermas de adsorción de N_2 permitió la obtención de la distribución de tamaños de poro. Los datos obtenidos (Figura 4.47) corroboran lo que se observó previamente en el análisis cualitativo de las isothermas de adsorción.

Se observa un aumento en la microporosidad estrecha hasta un grado de activación del 39 %; para un mayor tiempo de activación (muestra P50), el volumen de microporos estrechos se mantiene casi constante, mientras que

aumenta el volumen de microporos anchos. Esto sugiere que se produce la creación de nueva porosidad a bajos grados de quemado, hasta alcanzar un valor máximo a partir del cual se produce la apertura de la microporosidad y por tanto sólo se observa un aumento del tamaño medio de los microporos. Esta tendencia también se observa para la activación de carbones bituminosos [RUIZ, 2003].

La activación no afecta solo a la microporosidad, sino que también provoca la aparición de mesoporos en las muestras; este desarrollo de mesoporosidad empieza a ser significativo para la muestra activada al 39 %.

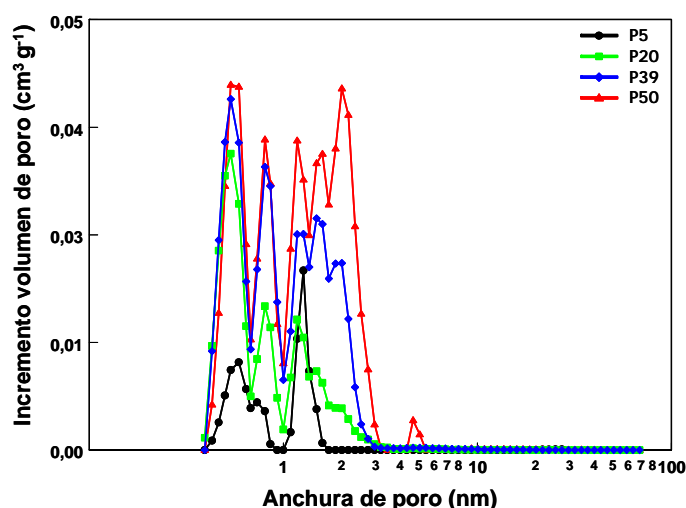


Figura 4.47. Distribución de volumen de poros de la serie PET, aplicando el método DFT a las isotermas de adsorción de N_2 a $-196^\circ C$.

Un análisis más exhaustivo de la microporosidad fue llevado a cabo realizando isotermas de adsorción de CO_2 a $0^\circ C$ (Figura 4.48) a la serie completa del PET. La cantidad total de CO_2 adsorbida aumenta con el grado de activación para las muestras P5, P20 y P39; indicando la creación de porosidad y confirmando los resultados obtenidos del análisis de las isotermas de adsorción de nitrógeno. El volumen total de CO_2 adsorbido de la muestra P50 es prácticamente similar a la de la muestra P39; sin embargo,

se aprecian diferencias en la zona de bajas presiones relativas ($p/p^0 < 0,01$), donde la tendencia general indica que la adsorción de CO_2 disminuye a medida que aumenta el grado de activación de las muestras, siendo este descenso mucho más acusado para la muestra P50. Este hecho pone de manifiesto que durante la activación tiene lugar un ensanchamiento de la microporosidad; es decir, el aumento de la microporosidad total de las muestras se produce gracias a la creación de nueva porosidad y/o a la apertura de la microporosidad estrecha.

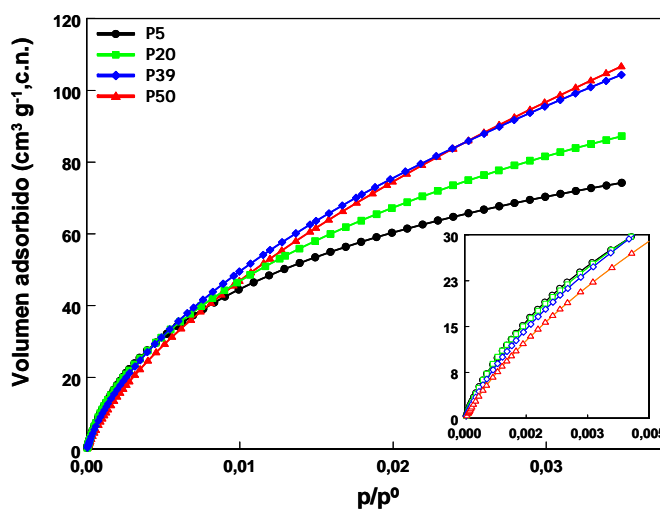


Figura 4.48. *Isotermas de adsorción de CO_2 de la serie PET. Se incluye un detalle de la zona de bajas presiones relativas.*

Con objeto de obtener una caracterización completa de la microporosidad de las muestras, se aplicó el método DRS a las isotermas de adsorción de CO_2 a 0°C , para obtener distribuciones de tamaños de microporo (Figura 4.49). Las distribuciones obtenidas confirman el ensanchamiento de la microporosidad a medida que se incrementa el grado de activación de los carbones activados; las distribuciones no sólo se desplazan hacia valores más elevados de tamaños de poro, sino que son cada vez más anchas. Se pasa de una muestra -P5- con un distribución estrecha,

característica de carbones activados con propiedades de tamiz molecular, a distribuciones anchas en el caso de P20, P39 y P50, sugiriendo una estructura microporosa heterogénea. Este comportamiento se confirma al aplicar el método tradicional DR a las isothermas de adsorción de CO₂. Los parámetros texturales obtenidos en este caso se encuentran recogidos en la Tabla A.II.1 del Anexo II.

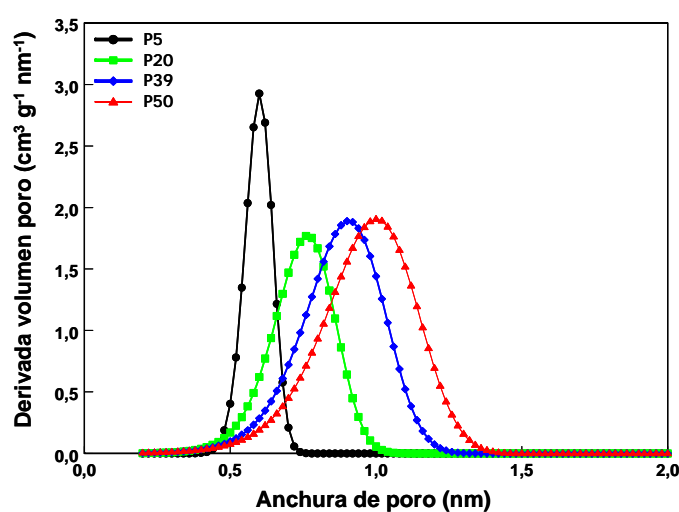


Figura 4.49. Distribución de microporos de los carbones activados de la serie PET, evaluada por el método de DRS aplicado a las isothermas de adsorción de CO₂ a 0 °C.

4.3.1.2. Caracterización química

Estudios previos de caracterización química realizados con carbones activados obtenidos siguiendo el mismo protocolo de síntesis (Apartado 3.1.1) revelaron que todas las muestras, independientemente del grado de activación, presentaban un alto contenido de carbono y bajo de oxígeno e hidrógeno. La presencia en esas muestras de otros heteroátomos tampoco fue detectada [PARRA, 2002].

La caracterización de la química superficial de la serie actual de carbones activados fue llevada a cabo evaluando el carácter ácido o básico de los mismos a partir de los valores obtenidos de punto de carga cero (pH_{PZC}), así como un estudio de las funcionalidades por desorción a temperatura programada (DTP).

El valor del punto de carga cero no cambia con el grado de activación de las muestras, toda la serie de carbones activados procedentes del residuo de PET presentan un valor de pH_{PZC} igual a 9, indicando que con este tipo de tratamiento se consiguen carbones activados básicos. En los termogramas obtenidos para esta serie de muestras (Figura 4.50), se observa la ausencia de grupos funcionales oxigenados. Al igual que sucedía con el carbón activado Q, los perfiles de desorción únicamente presentan un pico en torno a 100 °C, atribuido a la humedad de las muestras. Las pérdidas de masa de dichas muestras, expresadas en base seca, representan entre 0 y 1 %.

La ausencia de otros picos indica que el carácter básico de estos materiales se debe a la capacidad de las capas grafénicas de actuar como centros aceptores de protones [RADOVIC, 1997]. Resultados similares acerca de la composición y naturaleza química de carbones activados obtenidos a partir de activación de PET fueron observados en otras partidas de muestras obtenidas de igual forma [PARRA, 2002].

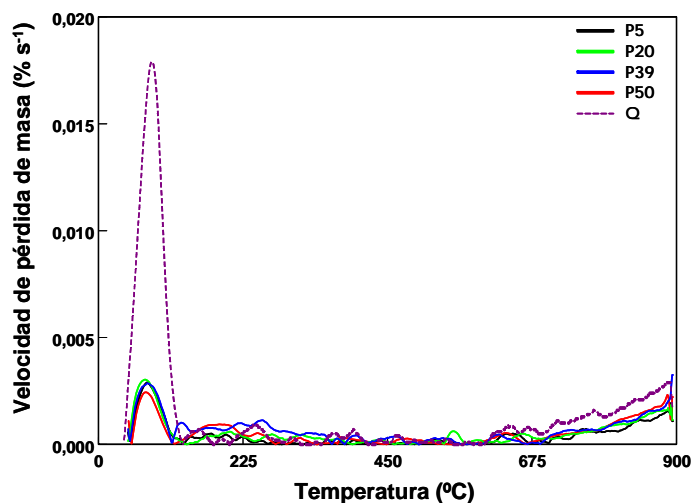


Figura 4.50. Comparación del perfil de desorción del carbón activado Q con los perfiles obtenidos para la serie de carbones activados procedentes del residuo plástico PET.

4.3.2. CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE NAFTALENO

La retención de naftaleno en la serie de carbones activados procedentes de residuos plásticos de PET fue evaluada empleando disoluciones acuosas y orgánicas.

4.3.2.1. Disoluciones acuosas

Una vez obtenida la caracterización textural y química de la serie PET, se procedió a la obtención de las isothermas experimentales de adsorción de naftaleno en medio acuoso, siguiendo el protocolo de trabajo descrito previamente en el Apartado 3.3.2. Para ello, y dado que los resultados anteriores demostraron que el tiempo de equilibrio de adsorción de naftaleno es independiente de la naturaleza del carbón, se consideró el mismo tiempo de equilibrio que se había determinado para el carbón activado Q: tres días.

En la Figura 4.51 se recogen las isothermas experimentales de adsorción en fase acuosa de la serie PET, junto con la isoterma del carbón Q a modo comparativo. Todas ellas presentan una forma similar al grupo L de la clasificación de Giles, por lo que se deduce que el disolvente no compite de manera significativa con el adsorbato por ocupar los centros activos de adsorción del carbón activado. Los resultados obtenidos muestran que la capacidad de retención de naftaleno aumenta paulatinamente con la activación de las muestras, pasando de aproximadamente 50 a 950 mg g⁻¹ para las muestras P5 y P50, respectivamente, y alcanzado valores superiores a los de los carbonos de la serie Q y NC.

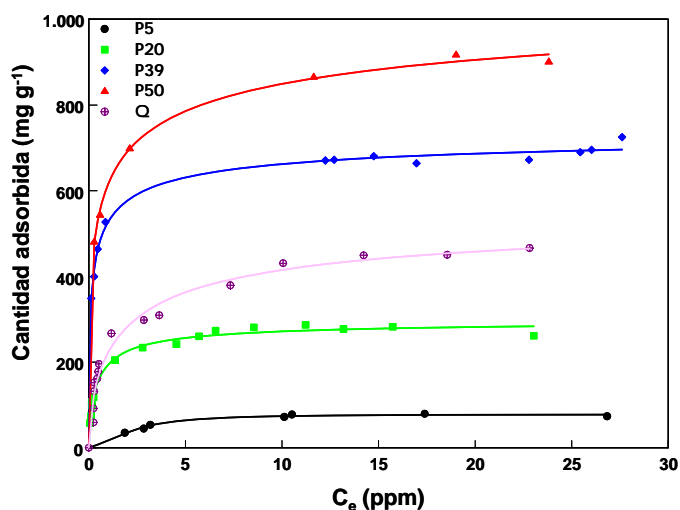


Figura 4.51. Comparación de las isothermas experimentales de adsorción de naftaleno de la serie PET y del carbón activado Q. Los símbolos se corresponden con los datos experimentales y las líneas sólidas con el ajuste al modelo de Langmuir-Freundlich.

Los datos experimentales se ajustaron a tres modelos teóricos: Langmuir, Freundlich y Langmuir-Freundlich. En la Tabla 4.23 se recogen los parámetros de ajuste, descritos en el Apartado 2.1.2, de los datos experimentales. El modelo que proporcionó un mejor ajuste fue el de

Langmuir-Freundlich, tal como se observa de los altos valores obtenidos para los coeficientes de correlación.

El parámetro n_{LF} del modelo Langmuir-Freundlich proporciona información acerca del grado de heterogeneidad del sistema, que puede atribuirse tanto al adsorbente, como al adsorbato, o bien a una combinación de ambos. Así, valores de $n_{LF} < 1$ indican que el sistema es heterogéneo, mientras que valores de $n_{LF} > 1$ son indicativos de sistemas homogéneos [Do, 1998].

En el caso de las muestras de la serie PET, se puede observar (Tabla 4.23) cómo a medida que se incrementa el grado de activación de la muestra, el sistema es cada vez más heterogéneo, pasando de valores de n_{LF} cercanos a la unidad, a valores cada vez más pequeños. En este caso, la heterogeneidad del sistema podría estar relacionada con la distribución de tamaños de microporos. Tal como se observó al aplicar el método DRS a las isothermas de adsorción de CO_2 (Figura 4.49), la anchura media del máximo de la distribución de microporosidad aumenta con el grado de activación de las muestras, resultando una estructura microporosa más heterogénea. Del mismo modo, el valor de n_{LF} indica mayor heterogeneidad en el proceso de adsorción de naftaleno en las muestras más activadas, con distribuciones de tamaños de microporos más heterogéneas.

Se puede comprobar también la similitud existente entre los valores obtenidos de la cantidad máxima adsorbida por el modelo de Langmuir y el modelo Langmuir-Freundlich, para la muestra con menor grado de activación (P5), que presenta la porosidad más homogénea. Sin embargo, a medida que se incrementa el grado de activación, las diferencias entre ellas son más significativas (ver Figura A.II.1 en el Anexo II). Teniendo en cuenta que el modelo de Langmuir considera que el adsorbente posee centros activos de carácter homogéneo, estos resultados corroboran que la activación

produce un aumento de la heterogeneidad de la microporosidad de los carbones activados; en este caso, los centros activos de adsorción.

Tabla 4.23. *Ajuste de los datos experimentales de las isothermas de adsorción de equilibrio de naftaleno a distintos modelos teóricos*

		P5	P20	P39	P50
Langmuir	q_m (mg g ⁻¹)	93	258	661	853
	K_L (L mg ⁻¹)	0,34	4,25	7,86	4,20
	r^2	0,959	0,966	0,908	0,910
Freundlich	K_F (mg g ⁻¹)(L mg ⁻¹) ^{1/n}	34	153	484	594
	$1/n_F$	0,29	0,26	0,12	0,15
	r^2	0,836	0,928	0,961	0,985
Langmuir-Freundlich	q_m (mg g ⁻¹)	78	298	755	1149
	K_{LF} (L mg ⁻¹)	0,45	2,32	5,52	1,44
	n_{LF}	1,85	0,74	0,49	0,39
	r^2	0,968	0,987	0,989	0,996

Tal como se discutió previamente (Apartado 4.3.1.2), la serie PET se corresponde con muestras que únicamente presentan diferencias entre sí de tipo textural. Durante el proceso de activación no se generan grupos oxigenados, por tanto las diferencias en la adsorción de naftaleno se deben atribuir exclusivamente a las diferentes propiedades texturales de los carbones activados.

En la Figura 4.52.A se representa la cantidad de naftaleno adsorbido por unidad de masa de adsorbente (q_m), obtenida a partir del ajuste de los

datos experimentales al modelo teórico de Langmuir-Freundlich, frente al grado de quemado. Se observa una cierta correlación lineal ($r^2 = 0,97$) entre la cantidad de naftaleno retenido y el grado de activación del carbón. Asimismo, se observa una tendencia similar cuando se consideran la superficie específica (S_{BET}) ($r^2 = 0,98$) (Figura 4.52.B) y el volumen total de microporos obtenido a partir del método DFT aplicado las isothermas de adsorción de N_2 (Figura 4.52.C). Sin embargo, cuando se representa en función del volumen de microporos estrechos obtenido a partir de las isothermas de adsorción de CO_2 (método DR) (Figura 4.52.D), no se observa una dependencia lineal ($r^2 = 0,86$).

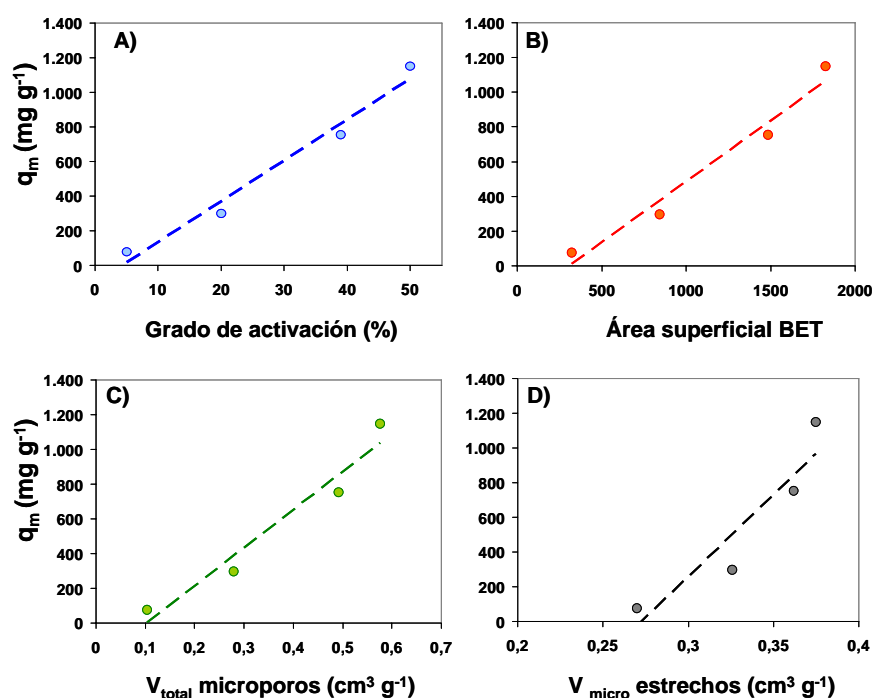


Figura 4.52. Correlación entre la cantidad de naftaleno adsorbido por unidad de masa de adsorbente (q_m) y A) grado de activación, B) superficie específica, C) volumen total de microporos obtenido a partir de las isothermas de adsorción de N_2 , y D) volumen de microporos estrechos obtenido por CO_2 .

Este análisis indica que la retención de naftaleno en un medio acuoso está directamente vinculada con el área superficial específica del adsorbente, concretamente con la microporosidad global del adsorbente.

Con objeto de obtener una información más completa sobre la influencia de la porosidad de los carbones activados en el proceso de adsorción de naftaleno se obtuvieron las isothermas de adsorción de N_2 a $-196^\circ C$ de las muestras después de haber sido agotadas con naftaleno (Figura 4.53). La adsorción de naftaleno se traduce en un descenso significativo del volumen adsorbido de nitrógeno en todas las muestras saturadas, si bien todas ellas mantienen la misma forma (isothermas tipo I) Este descenso representa aproximadamente el 93 y 78 %, en el caso de los carbones activados de menor grado de activación, muestras P5 y P20.

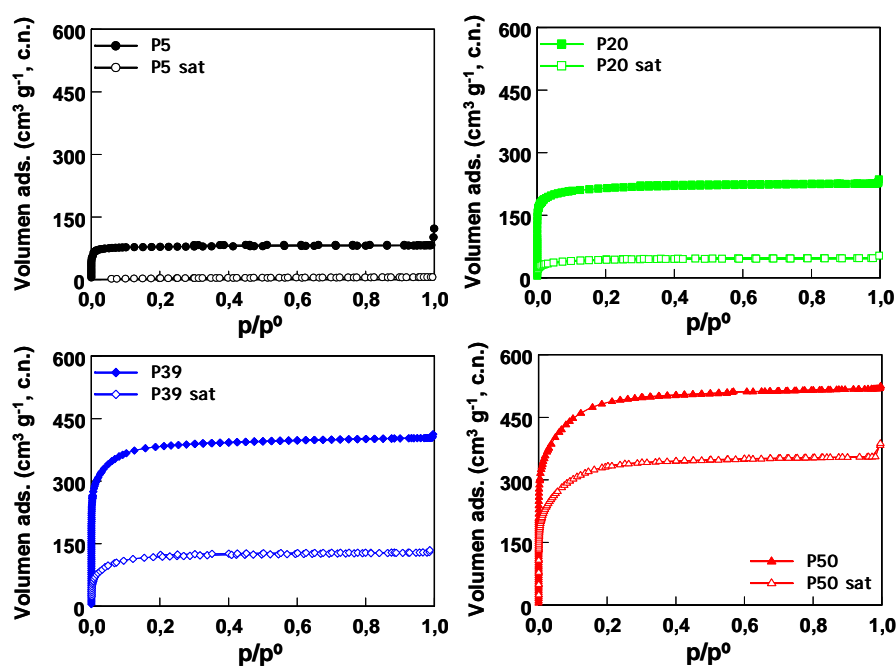


Figura 4.53. Comparación de las isothermas de adsorción de N_2 a $-196^\circ C$ de la serie PET antes y después (sat) de la adsorción de naftaleno.

El descenso del volumen adsorbido de nitrógeno (Tabla 4.24) en la muestra P39 tras la saturación de naftaleno (ca., 64 %) es mucho más significativo que el que experimentó la muestra saturada P50 (ca., 32 %), lo que sugiere un mayor bloqueo de la porosidad en la primera de ellas como consecuencia de la presencia de moléculas de naftaleno adsorbidas. Este hecho contrasta con las respectivas capacidades de adsorción de ambos carbones (Tabla 4.23), puesto que la muestra que más naftaleno retiene es la más activada (P50).

Tabla 4.24. *Parámetros texturales obtenidos a partir de las isotermas de adsorción de N_2 a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ en los carbones de la serie PET después de la adsorción de naftaleno (sat)*

Muestra	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	V_{TOTAL} ($\text{p/p}^0 < 0,99$) ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	DFT	
			$V_{\text{microporos}}$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{mesoporos}}$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
P5 sat	12	0,009	-	-
P20 sat	165	0,078	0,034	0,008
P39 sat	471	0,225	0,149	0,020
P50 sat	1264	0,550	0,374	0,075

También se realizaron isotermas de adsorción de CO_2 a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ a las muestras agotadas. En la Figura 4.54 se recogen las comparaciones de las isotermas de las muestras antes y después de la adsorción de naftaleno.

Un simple análisis cualitativo de las mismas revela que el naftaleno bloquea la microporosidad estrecha de los carbones activados, fundamentalmente en las muestras P39 y P50. En ambos casos, las isotermas de adsorción de CO_2 tras la retención de naftaleno muestran un comportamiento lineal -isoterma tipo Henry-, indicando la ausencia de microporosidad de dichas muestras agotadas, y donde la adsorción de CO_2 se produce en poros grandes cuyo tamaño no influye en el potencial de

adsorción; es decir, que se produce un bloqueo total de la microporosidad estrecha de las muestras P50 y P39 tras la adsorción de naftaleno. Por otro lado, las muestras agotadas de menor grado de activación, P5 sat y P20 sat, poseen isothermas de adsorción que aún mantienen la curva característica en la zona de presiones relativas bajas, indicando la existencia de una fracción de microporos accesible al CO_2 .

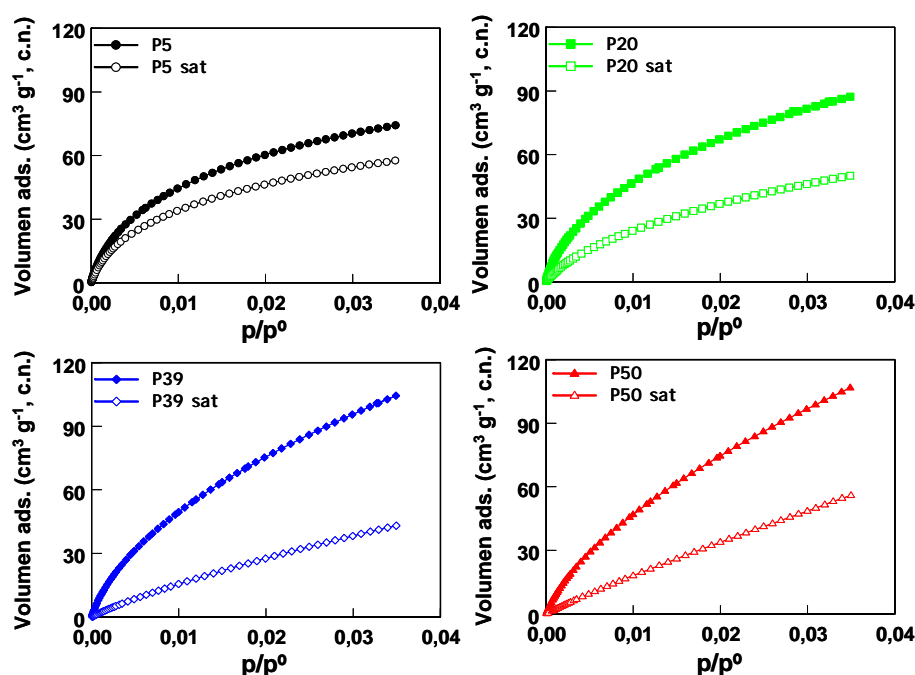


Figura 4.54. Comparación de las isothermas de adsorción de CO_2 a 0 °C de la serie PET antes y después (sat) de la adsorción de naftaleno.

Al evaluar el efecto de la química superficial en la adsorción de naftaleno (Apartado 4.2), también se puso de manifiesto la importancia de la distribución de poros del adsorbente, principalmente de la microporosidad. A la vista de los resultados del análisis textural de las muestras agotadas, se confirma el hecho de que el naftaleno se retiene preferentemente en los poros de mayor potencial, por tanto en los poros de tamaño similar al de la molécula de naftaleno (microporosidad estrecha).

En la Figura 4.55 se recogen los termogramas de desorción de las muestras saturadas obtenidos para la serie PET, y a modo comparativo se incluye el perfil que se obtuvo para el carbón activado Q.

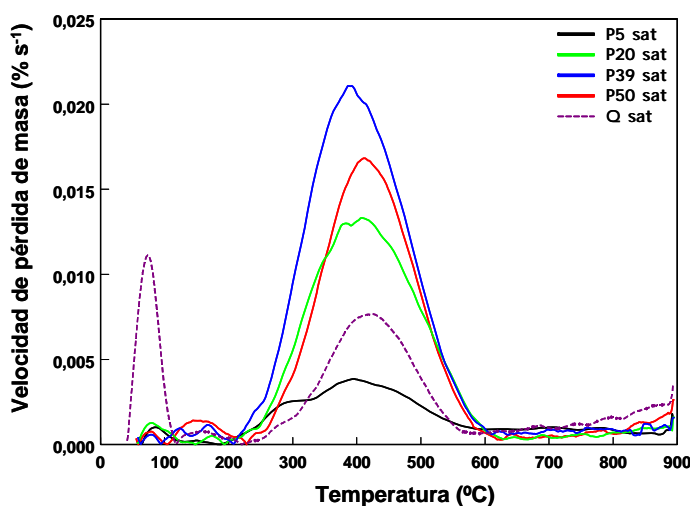


Figura 4.55. Comparación de los perfiles de desorción, correspondientes a la serie de carbones activados no comerciales procedentes del residuo plástico de PET y del carbón activado Q, después de la adsorción de naftaleno.

Los perfiles de los carbones activados obtenidos a partir del residuo de PET, presentan un único pico de desorción, de diferente anchura e intensidad, centrado a una temperatura en torno a los 400 °C. Esta temperatura es similar a la obtenida para la serie de carbones Q y NC (Figura 4.26), sugiriendo el mismo tipo de interacciones entre el naftaleno y los carbones activados. De nuevo, la temperatura de desorción es relativamente alta en comparación con el punto de ebullición del naftaleno, (i.e., 218 °C), sugiriendo que la retención del hidrocarburo aromático tiene lugar preferentemente en centros de alta energía.

Recapitulando la información obtenida hasta el momento, la obtención de los carbones activados obtenidos a partir de un residuo plástico,

ha permitido evaluar el efecto de las propiedades texturales del adsorbente en la adsorción de naftaleno. Los resultados indican que la capacidad de retención de este compuesto está estrechamente relacionada con la distribución de tamaños de poro del adsorbente, por lo que las isothermas de adsorción de CO_2 proporcionan una información muy útil en la caracterización de las muestras.

Dada la naturaleza de la muestra P5, activada al 5%, que presenta propiedades texturales de tamiz molecular, se decidió comparar el comportamiento frente a la adsorción de naftaleno de este carbón activado, con el de dos tamices moleculares de carbón comerciales (T4A y T5A), en forma de pellets, producidos por Takeda Chemical Industries Ltd. (actualmente Japan EnviroChemicals Ltd.).

En la Figura 4.56 se muestran las isothermas de N_2 a -196°C de los tres carbones; las tres muestras poseen isothermas similares, pertenecientes al tipo I según la clasificación BDDT.

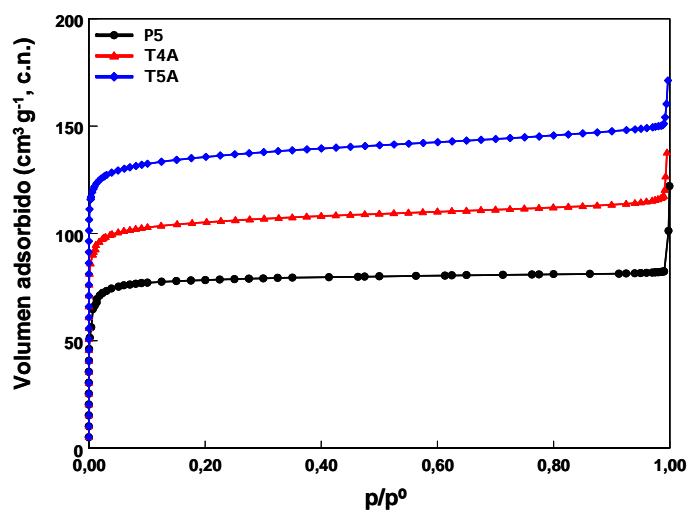


Figura 4.56. Comparación de las isothermas de adsorción de N_2 a -196°C de los tamices moleculares comerciales T4A y T5A y el carbón activado no comercial P5.

Se puede apreciar también que la microporosidad está compuesta por poros de pequeño tamaño, tal como se desprende de la “rodilla” cerrada de la isoterma. El volumen total adsorbido calculado para $p/p^0 < 0,99$ es un 46 % inferior en el carbón P5 que en el tamiz T5A, y aproximadamente un 30 % inferior del retenido por la muestra T4A.

Por otro lado, ambos tamices moleculares poseen un área superficial más elevada que el carbón P5, así como mayores volúmenes de microporos y mesoporos, evaluados por el método DFT aplicado a las isothermas de adsorción de N_2 (Tabla 4.25); si bien este hecho nos informa del volumen total de poros que es accesible para el nitrógeno, pero no del tamaño de la boca o entrada de los poros.

Tabla 4.25. *Parámetros texturales obtenidos aplicando el método DFT y BET a las isothermas de adsorción de N_2 a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, de los tamices moleculares T4A y T5A*

Muestra	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	V_{TOTAL} ($p/p^0 < 0,99$) ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	DFT		
			$V_{\text{micro. estrechos}}$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{micro. anchos}}$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{meso.}}$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
T4A	426	0,183	0,095	0,037	0,005
T5A	545	0,234	0,153	0,020	0,014
P5	322	0,127	0,044	0,059	0,001

$V_{\text{micro. estrechos}}$ = volumen de microporos de diámetro: $\phi < 0,7 \text{ nm}$

$V_{\text{micro. anchos}}$ = volumen de microporos de diámetro: $0,7 \text{ nm} < \phi < 2 \text{ nm}$

Sin embargo, puesto que se trata de tamices moleculares en los que la accesibilidad del nitrógeno al interior de la porosidad puede estar impedida como consecuencia de los tamaños de poro, la caracterización textural debe complementarse con isothermas de adsorción de CO_2 (Figura 4.57). En este caso, la mayor temperatura a la que se lleva a cabo el análisis ($0\text{ }^{\circ}\text{C}$ vs $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$) minimiza los problemas de accesibilidad.

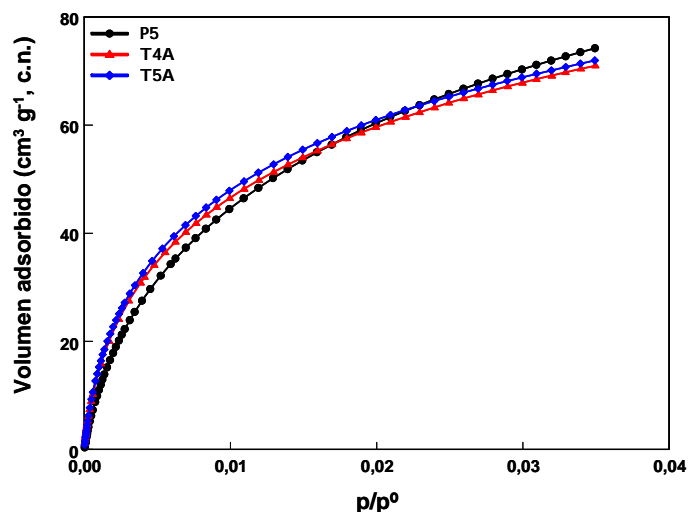


Figura 4.57. Comparación de las isothermas de adsorción de CO_2 a $0\text{ }^\circ\text{C}$ de los tamices moleculares comerciales T4A y T5A, y el carbón activado no comercial P5.

Las isothermas de adsorción de CO_2 de las muestras T4A y T5A son prácticamente idénticas en todo el intervalo de presiones relativas analizado, indicando que la porosidad accesible al CO_2 en las condiciones del experimento es muy semejante. Esto se ve confirmado al aplicar a ambas isothermas el formulismo DRS resultando para ambos tamices un volumen de microporos de aproximadamente $0,15\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$ (Tabla 4.26) y con una distribución de microporos idéntica (Figura 4.58).

Tabla 4.26. Parámetros texturales de los tamices moleculares T4A y T5A y del carbón activado P5, obtenidos aplicando el método de DRS a las isothermas de adsorción de CO_2 a $0\text{ }^\circ\text{C}$

Muestra	W_0^0 ($\text{cm}^3\text{ g}^{-1}$)	E_0 (kJ mol^{-1})	Δ (nm)	erf
P5	0,172	33,0	0,100	0,024
T4A	0,148	36,3	0,100	0,024
T5A	0,151	36,4	0,100	0,047

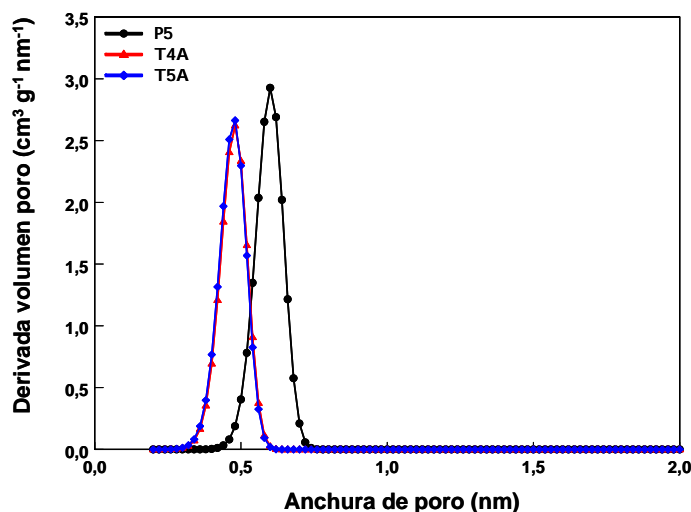


Figura 4.58. Distribución de microporos de los tamices moleculares T4A y T5A y del carbón activado P5, evaluadas por el método de DRS aplicado a las isotermas de adsorción de CO_2 a 0°C .

En cambio, el carbón activado P5 presenta una isoterma de adsorción de CO_2 bastante parecida a la de ambos tamices moleculares, aunque con diferencias significativas, puesto que las isotermas se cruzan a presiones relativas de 0,02. Por debajo de este valor, la adsorción de CO_2 de la muestra P5 es inferior a la de los tamices moleculares, lo que implica un menor volumen de microporos de menor tamaño para este carbón activado; sin embargo, el volumen total adsorbido es ligeramente superior en la muestra derivada del residuo plástico, siendo esto indicativo de un ligero mayor volumen de microporos de mayor tamaño (Tabla 4.26 y Fig. 4.58). Sin embargo, conviene resaltar nuevamente que este hecho nos informa sobre el volumen total de poros accesible al CO_2 , pero no del tamaño de la boca de los poros.

Del conjunto de las isotermas de N_2 y de CO_2 se deduce que aunque el carbón activado P5 tiene un mayor volumen de microporos, y

posiblemente de mayor tamaño medio que las muestras T4A y T5A, su accesibilidad parece más impedida, como indica la menor adsorción de N_2 a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Una vez realizada la caracterización textural de las muestras, se llevó a cabo el estudio de la adsorción de naftaleno. Puesto que el objetivo que se persigue es comparar estos materiales con la muestra derivada de PET y activada al 5% (P5), se utilizaron los mismos parámetros, por lo que se adoptó un tiempo de contacto entre el adsorbato y adsorbente de 3 días.

En la Figura 4.59 se muestran los datos de adsorción de naftaleno en los tamices moleculares, junto con la retención de la muestra P5. Ambos tamices moleculares se comportan de manera similar en la retención de naftaleno, tal como muestran las isothermas de adsorción obtenidas. En comparación con la cantidad de naftaleno retenida por la muestra P5, este último adsorbe una cantidad del hidrocarburo aromático policíclico ligeramente superior. Tal como se vio tras la aplicación del método DRS a las isothermas de CO_2 (Tabla 4.26 y Figura 4.58), el carbón activado al 5 % presentaba mayor volumen de microporos ligeramente más anchos a los de los tamices moleculares, lo cual podría justificar esta ligera mayor retención del compuesto contaminante.

Los resultados obtenidos proporcionan una información adicional sobre la orientación de la molécula de naftaleno al ser adsorbida en los microporos de los adsorbentes. Para ello es necesario tener en cuenta las dimensiones de la molécula de naftaleno (i.e., $0,92 \times 0,74 \times 0,39\text{ nm}$, [SANDER, 1997]), y la morfología de los poros en los tamices moleculares utilizados. Estos se caracterizan por poseer microporos en forma de cuello de botella, en los que el efecto de tamiz molecular está definido por la apertura o entrada del poro, cuyo tamaño es de $0,4\text{ nm}$ para el T4A y $0,5\text{ nm}$ para el T5A.

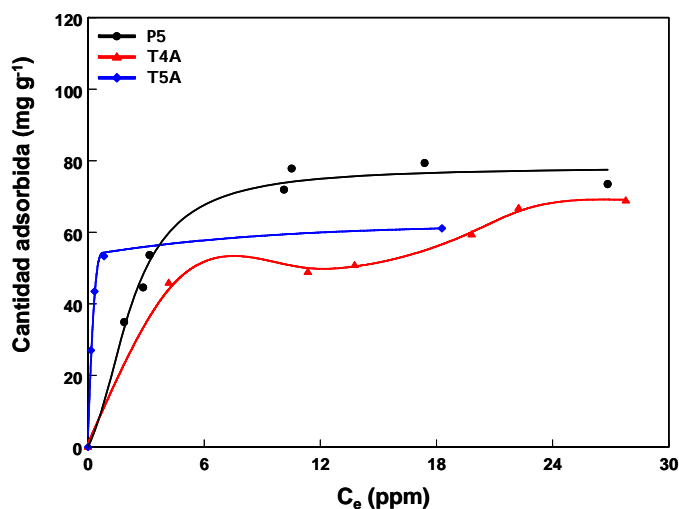


Figura 4.59. *Isotermas experimentales de adsorción de naftaleno en los tamices moleculares T4A y T5A y en el carbón activado P5.*

Los datos de adsorción (Figura 4.59) muestran que ambos carbones retienen prácticamente la misma cantidad de naftaleno, si bien las curvas de adsorción son distintas. Estos datos indican que el naftaleno es capaz de acceder a los poros del tamiz 4A, cuya apertura de poro es de dimensiones parecidas a la anchura de la molécula de naftaleno (0,39 nm), por lo es plausible que la adsorción se produzca desde una orientación paralela a la apertura del poro, donde la densidad π electrónica del adsorbato se orienta paralela a las paredes del carbón. Por otro lado, a bajas concentraciones de disolución, la curva de adsorción en la muestra T5A discurre por encima de la de T4A, lo que indica que la accesibilidad de naftaleno está más favorecida en el tamiz T5. Esto concuerda con las dimensiones de la entrada de los microporos de esta muestra (0,5 nm), que favorecen la retención al facilitar la entrada de la molécula de naftaleno,

En comparación, la curva de adsorción de naftaleno en el carbón P5, sugiere la existencia de restricciones de accesibilidad, lo cual está en concordancia con lo observado previamente en las isotermas de adsorción de

N₂, acerca de la existencia de porosidad estrangulada en este carbón, y por tanto con menores dimensiones en las bocas de los poros, que limitan el acceso de la molécula de naftaleno.

Con objeto de evaluar la posible utilización práctica de los carbones activados obtenidos de residuos de PET, se han comparado con los carbones activados comerciales anteriormente utilizados (Apartado 4.2.2). En la Figura 4.60.A se muestra la comparación de las capacidades máximas de adsorción de naftaleno por unidad de masa de adsorbente (q_m), obtenidas a partir del ajuste de las isothermas experimentales de adsorción al modelo Langmuir-Freundlich (Tablas 4.13, 4.14, y 4.23) para las series Q, NC y PET.

Las muestras P50 y P39 poseen mayor capacidad de retención que cualquiera de los carbones activados evaluados. Sin embargo, puesto que las diferencias en la composición química y estructural entre los diversos carbones evaluados son muy significativas, es conveniente comparar solamente con aquellos carbones, como Q y NC850, que poseen naturaleza hidrófoba, al igual que los materiales de la serie PET -minimizando por tanto la contribución debido al efecto competitivo del agua-. Por otra parte, también es necesario tener en cuenta las grandes diferencias texturales de los distintos materiales, por lo que se llevó a cabo una normalización de la cantidad adsorbida respecto al área superficial específica - S_{BET} - (Figura 4.60.B), con objeto de obtener una información comparable, independiente del desarrollo textural del adsorbente.

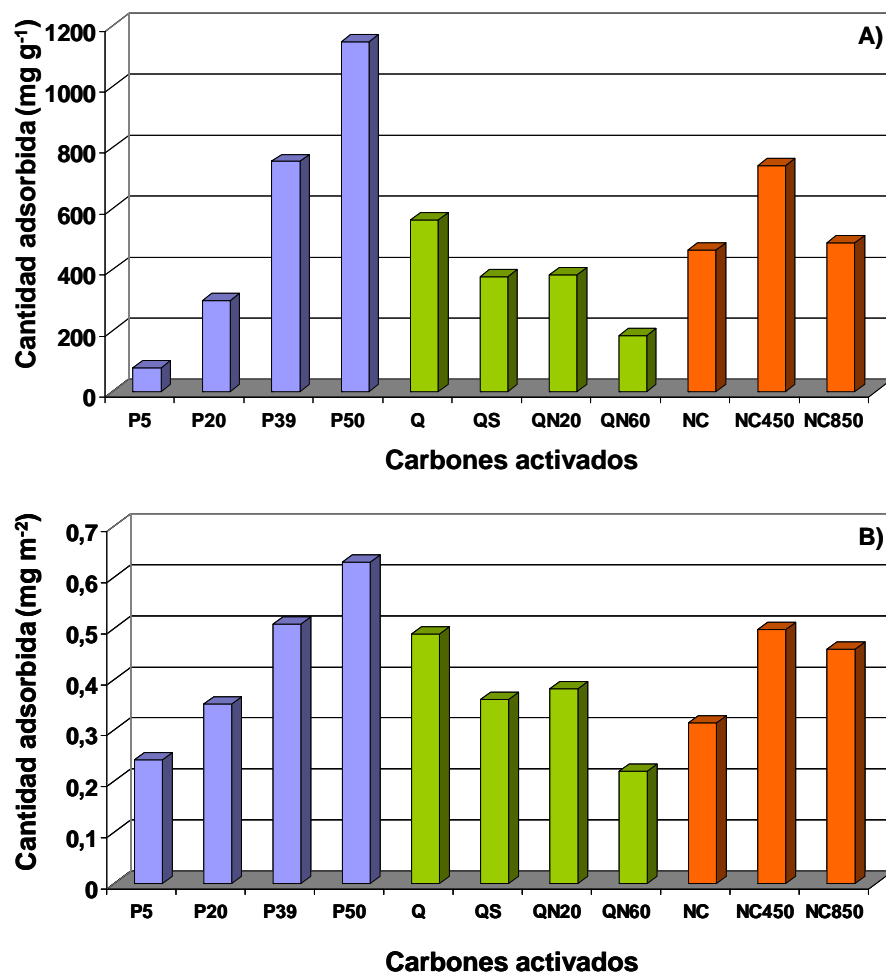


Figura 4.60. Comparación de las cantidades adsorbidas sin normalizar (A) y normalizadas respecto a la superficie específica BET (B), de la serie de carbones procedentes del residuo plástico PET y de la serie de carbones activados comerciales Q y NC.

Tras la normalización, las diferencias entre las cantidades adsorbidas disminuyen. En este caso, sigue siendo significativa la capacidad de retención de naftaleno en la muestras más activada (P50), mientras que la de los carbones con menor desarrollo textural (P5 y P20) se incrementa, mostrando unos niveles de retención comparables a las del resto de carbones activados de similar naturaleza ácido/base.

Por lo tanto, teniendo presente las capacidades de retención que muestran estos carbones activados no comerciales, la revalorización de un residuo plástico, como es el PET, a través de la obtención de carbones activados para la eliminación de hidrocarburos aromáticos policíclicos en un medio acuoso es un proceso viable. Teniendo en cuenta, además, que se trata de un residuo, los carbones activados obtenidos son de bajo coste, si bien la viabilidad económica del proceso no ha sido explorada.

4.3.2.2. *Disolventes orgánicos*

A lo largo del Apartado 4.2.3.2 se evaluó el papel desempeñado por el disolvente en la retención de naftaleno mediante carbones activados. Los resultados muestran la importancia de la naturaleza del medio de adsorción en la aparición de efectos competitivos. Dada la naturaleza hidrófoba que presenta la serie de carbones activados procedentes del residuo plástico de PET, se ha extendido el estudio del efecto del disolvente a estos materiales. Para ello, se han empleado como adsorbentes las muestras P20, P39 y P50, descartando el material con menor grado de activación, puesto que ya en fase acuosa presentaba problemas difusionales por parte del naftaleno para acceder al entramado poroso del carbón activado.

Al igual que se realizó previamente (Apartado 4.2.3.2) se emplearon distintos disolventes orgánicos dentro de un intervalo de alta (etanol), a baja (heptano) constante dieléctrica. En cuanto a los tiempos de equilibrio, se emplearon 5, 7 y 10 días para los disolventes etanol, heptano y ciclohexano, respectivamente. Para mayor claridad, las isothermas experimentales de adsorción obtenidas se han representado en función del adsorbente para cada disolvente (Figura 4.61), y en función de los distintos disolventes para cada carbón activado (Figura 4.62).

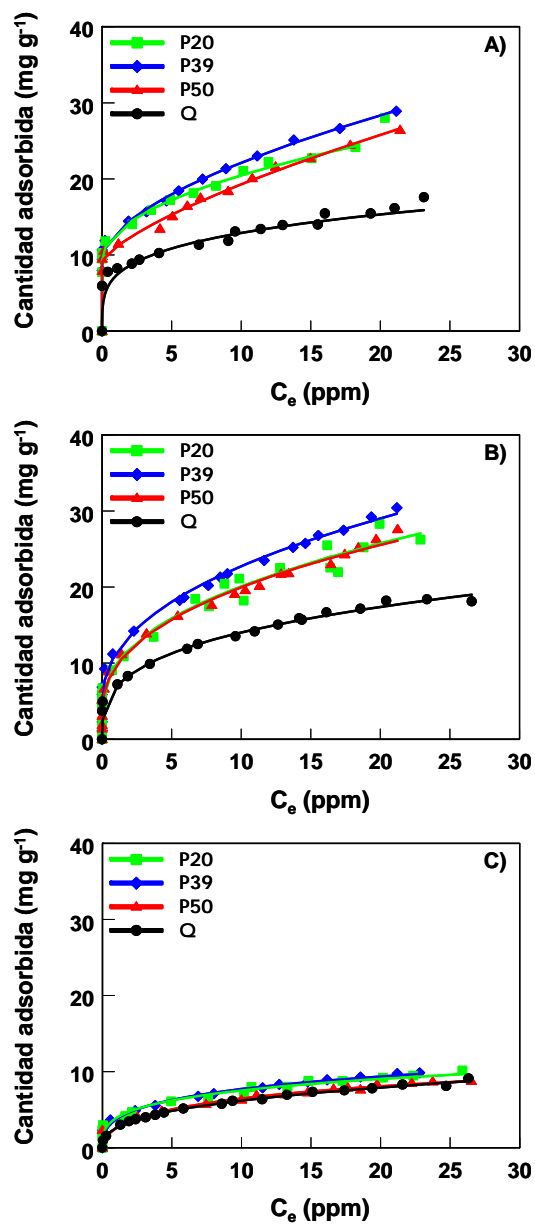


Figura 4.61. *Isotermas experimentales de adsorción de naftaleno empleando como adsorbentes los carbones activados P20, P39 y P50, y como disolventes: A) etanol, B) ciclohexano, y C) heptano. Comparación con las obtenidas para el carbón activado Q.*

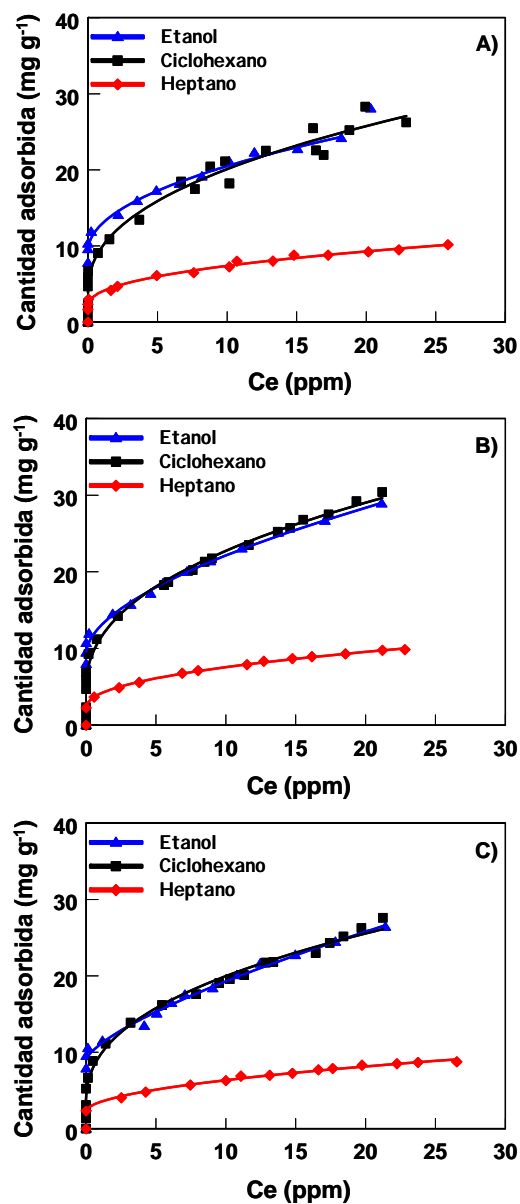


Figura 4.62. *Isotermas experimentales de adsorción de naftaleno empleando como disolventes etanol, ciclohexano, y heptano, y como adsorbentes los carbones activados: A) P20, B) P39, y C) P50.*

Cuando se comparan las isotermas de adsorción obtenidas empleando el mismo disolvente (Figura 4.61), se puede observar que la capacidad de retención de naftaleno es prácticamente la misma en las muestras P20, P39 y P50. Además, la capacidad de adsorción es sensiblemente inferior a la que se obtiene en medio acuoso, como consecuencia de la mayor afinidad del adsorbato por el medio de reacción. Estos resultados sugieren que, al contrario de lo que ocurría en medio acuoso, la capacidad de retención de naftaleno por parte de distintos disolventes orgánicos es independiente de las propiedades texturales de los carbones activados, ya que no guarda una relación directa con el área superficial o el volumen de poros de las muestras.

Para explicar este comportamiento es necesario comparar sus características texturales. Los carbones activados empleados (P20, P39 y P50) presentaban un volumen total de microporos estrechos, evaluado a partir de las isotermas de adsorción de CO₂ a 0 °C, bastante similar (i.e., 0,326, 0,362, 0,375 cm³ g⁻¹ para P20, P39 y P50, respectivamente) aunque con diferencias en cuanto al tamaño medio de poro. Esto explicaría el hecho de que las muestras presenten la misma capacidad de retención de naftaleno en los distintos disolventes. Esta suposición se corrobora cuando se comparan dichas isotermas con las obtenidas previamente para el carbón activado Q (Figura 4.61). El volumen de microporos estrechos de la serie PET es, aproximadamente, el doble que el del carbón activado Q (i.e., 0,161 cm³ g⁻¹), y tal como se observa experimentalmente, estos adsorbentes retienen aproximadamente dos veces más naftaleno que el carbón activado Q en los disolventes orgánicos, excepto en heptano. En este caso la retención de naftaleno es prácticamente la misma en todos estos materiales, lo que pone de manifiesto la existencia de un marcado efecto competitivo por parte del disolvente.

Cuando la comparación se realiza sobre el mismo carbón activado, pero modificando el disolvente (Figura 4.62), se producen dos situaciones distintas. Cuando los disolventes son ciclohexano o etanol, las isotermas de adsorción de naftaleno son superponibles para cada uno de los adsorbatos; este hecho ocurre para todos los carbones. Sin embargo, el uso de heptano conduce a una retención menor de naftaleno. Es importante recordar que la misma tendencia se recogió cuando se usó el carbón Q (Figura 4.38), el cual se caracteriza por una naturaleza hidrófoba similar a la de los carbones de la serie PET.

De igual forma que se realizó en el Apartado 4.2.3.2, para poder llegar a explicar la tendencia de adsorción observada se hace necesario la evaluación de todas las posibles interacciones, además de la deseada interacción adsorbato-adsorbente, que puedan tener lugar en el sistema. Para evaluar la naturaleza de las interacciones (adsorbato-disolvente y disolvente-adsorbato) se realizó el análisis termogravimétrico de las muestras saturadas. En las Figuras 4.63, 4.64, 4.65, se presentan los perfiles de desorción de cada serie de carbones activados agotados con naftaleno y empleando los distintos disolventes, y se incluyen los termogramas de los carbones activados tras haber estado en contacto únicamente con el disolvente. De esta forma se puede asignar unívocamente la desorción del disolvente. A modo comparativo, se representa el perfil de desorción correspondiente al carbón Q saturado en las mismas condiciones.

Los perfiles de todas las muestras saturadas con naftaleno (Figuras 4.63, 4.64, 4.65) se componen de dos picos de diferente intensidad y anchura. El primero de ellos aparece a temperaturas en torno a 225 °C (excepto en el caso de etanol) y se asigna a la desorción del disolvente, puesto que también aparece en los termogramas de las muestras puestas en contacto exclusivamente con el disolvente. Es interesante destacar la alta temperatura a la que aparece el pico de desorción de los disolventes

(ca., 225 °C), en comparación con sus correspondientes puntos de ebullición (78,5 °C, 80,7 °C y 98,4 °C para el etanol, ciclohexano y heptano, respectivamente [CRC, 1980]). Esto indica la existencia de interacciones fuertes entre el disolvente y el carbón activado; es decir, confirma que incluso la retención del disolvente tiene lugar en centros activos de alta energía.

El resto de picos, centrados a temperaturas en torno a 430 °C, se asignan a la desorción de naftaleno fisorbido en la estructura porosa de los carbones activados. Teniendo en cuenta la naturaleza hidrófoba de estas muestras de la serie PET, esto sugiere que las interacciones naftaleno-carbón activado están más relacionadas con la polaridad del material que con la porosidad o el tamaño de poro. Por otro lado, analizando los distintos disolventes, aunque se aprecian pequeñas variaciones, se observa una cierta tendencia, ya que la temperatura de desorción aparece a temperaturas más bajas a medida que aumenta la polaridad del disolvente. Esta tendencia es similar a la obtenida en los carbones activados que también poseen naturaleza hidrofóbica de la serie Q y de la serie NC, descritos en capítulos anteriores.

En cambio, los carbones de carácter hidrófilo (series Q y NC) presentan la tendencia contraria, siendo la temperatura de desorción ligeramente superior en medio acuoso y alcohólico (medios polares) (Figura 4.66). Esto demuestra la existencia de interacciones disolvente-adsorbente, así como su influencia e importancia en el proceso de retención de naftaleno.

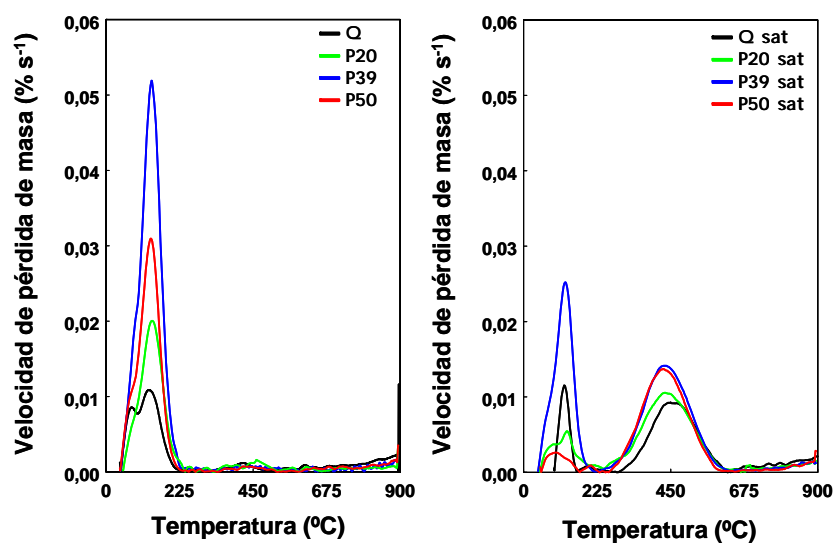


Figura 4.63. Comparación de los perfiles de desorción, correspondientes a los carbones activados no comerciales procedentes del residuo plástico de PET y del carbón activado Q, antes y después de ser saturados con naftaleno (sat), cuando el disolvente empleado es etanol.

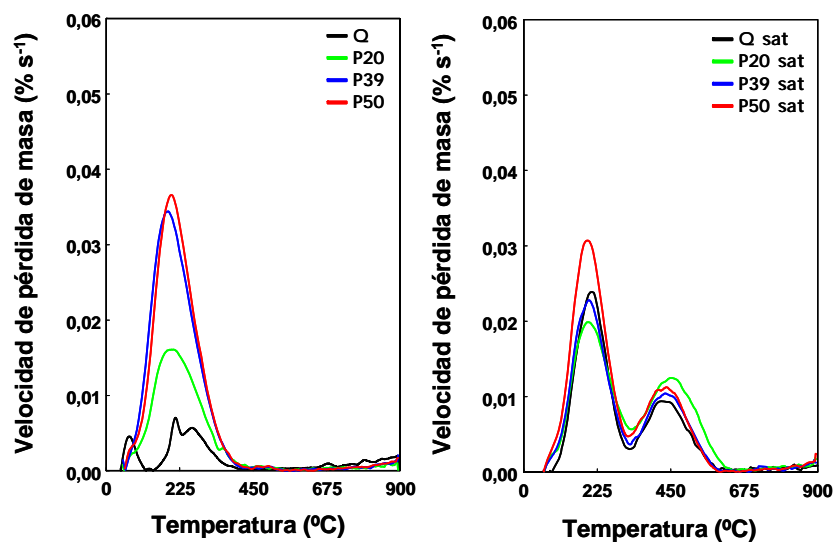


Figura 4.64. Comparación de los perfiles de desorción, correspondientes a los carbones activados no comerciales procedentes del residuo plástico de PET y del carbón activado Q, antes y después de ser saturados con naftaleno (sat), cuando el disolvente empleado es ciclohexano.

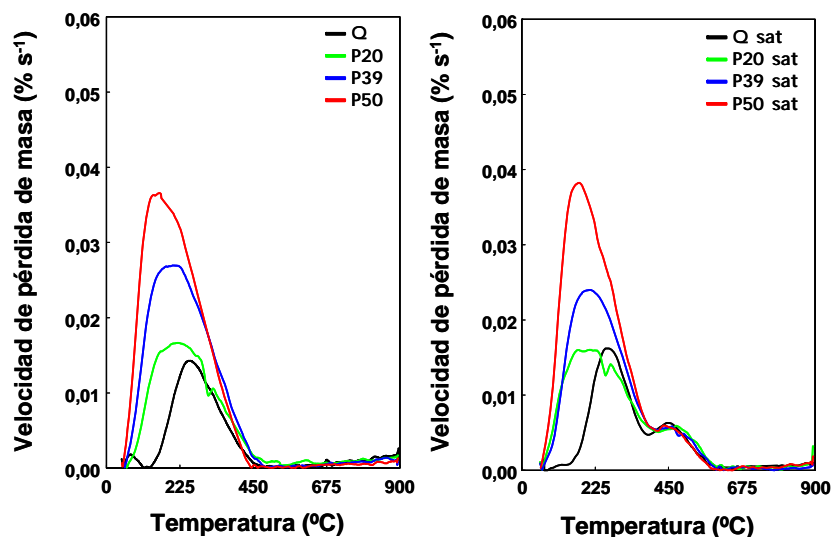


Figura 4.65. Comparación de los perfiles de desorción correspondientes a los carbones activados no comerciales procedentes del residuo plástico de PET y del carbón activado Q, antes y después de ser saturados con naftaleno (sat) cuando el disolvente empleado es heptano.

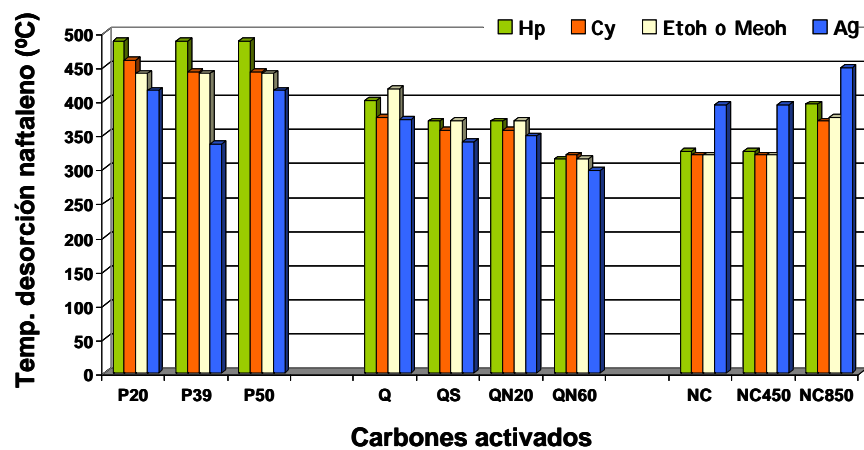


Figura 4.66. Comparación de la temperatura de desorción de naftaleno en los distintos disolventes: heptano (Hp), ciclohexano (Cy), etanol (Etoh), metanol (Meoh) y agua (Ag), adsorbido en los diferentes carbones activados estudiados.

Una vez comprobada la naturaleza de las fuerzas de interacción entre el hidrocarburo aromático policíclico y el carbón activado, se procedió a la evaluación del papel desempeñado por el disolvente en el proceso de adsorción.

Interacciones naftaleno-disolvente

En el Apartado 4.2.3.2, se discutió de forma cuantitativa la interacción naftaleno-disolvente en función de la solubilidad del hidrocarburo aromático en los distintos medios (las fracciones molares del naftaleno en etanol, heptano y ciclohexano son 0,04, 0,13 y 0,15, respectivamente). Según estos valores la tendencia esperada de retención de naftaleno empleando el mismo carbón activado, pero variando el disolvente, sigue el orden: etanol, ciclohexano, heptano. Así, puesto que la solubilidad del naftaleno en etanol es aproximadamente cuatro veces superior que en ciclohexano o heptano, lo cual supone una menor afinidad entre el naftaleno y el etanol, a priori cabría esperar una mayor retención del naftaleno en el adsorbente. Sin embargo, las isothermas experimentales obtenidas para cada carbón activado de la serie PET (Figura 4.62) no siguen esta tendencia. Las isothermas experimentales de adsorción de naftaleno disuelto en etanol y en ciclohexano son prácticamente idénticas para todas las muestras de la serie PET. Este hecho pone de manifiesto que además de las interacciones entre el adsorbato y el disolvente, deben tenerse en cuenta otros factores para entender el proceso de retención de naftaleno. Es necesario evaluar también las interacciones posibles entre el disolvente y el carbón activado.

Interacciones disolvente-carbón activado

La capacidad de adsorción del adsorbato puede verse afectada negativamente por la retención competitiva de un segundo componente,

como puede ser el disolvente. En este caso, al tratarse de disoluciones diluidas de naftaleno, este aspecto adquiere mayor relevancia.

Los termogramas correspondientes a las serie de PET previo contacto único con el disolvente (Figuras 4.63, 4.64, 4.65), ya apuntaban a la existencia de una interacción fuerte por parte de estos disolventes orgánicos con los distintos carbones activados. Es interesante destacar que dicho pico de desorción del disolvente se desplaza progresivamente a temperaturas más elevadas para los carbones con menor grado de activación (Figuras 4.63, 4.64, 4.65), lo que indica que el disolvente se retiene con más intensidad en poros de menor tamaño. Por otro lado, y de manera similar a la tendencia que se observó para el carbón activado Q descrito anteriormente (Apartado 4.2.3.2), la capacidad de retención de naftaleno se reduce significativamente cuando se usa heptano como disolvente (Figura 4.62); debido a la elevada afinidad de este compuesto por el adsorbente (su valor del coeficiente de partición octanol-agua es unas quince veces superior al de los otros disolventes). Comparativamente, dicho efecto competitivo es menos acusado en el caso de ciclohexano y etanol, puesto que la afinidad de naftaleno hacia estos medios es menor (ver Tabla A.II.2 en el Anexo II).

Efecto competitivo-accesibilidad

El efecto competitivo vendrá condicionado por la accesibilidad del disolvente al entramado poroso del carbón activado, puesto que teniendo en cuenta las dimensiones de la molécula de naftaleno (0,74 x 0,92 x 0,39 nm), se puede asumir que éste no presenta dificultades para acceder a los poros del adsorbente. Con objeto de evaluar la accesibilidad de los disolventes a la porosidad del carbón activado, se obtuvieron las isothermas de adsorción de vapor cada uno de los disolventes empleados, en un equipo gravimétrico. En las Figura 4.67 y 4.68 se muestran las isothermas experimentales de adsorción, en escala lineal y en escala semilogarítmica, de etanol,

ciclohexano y heptano, realizadas a 25 °C. Las cantidades adsorbidas se expresan en términos de volumen de líquido, asumiendo los valores de densidad: 0,784, 0,774 y 0,680 (g cm⁻³), para etanol, ciclohexano y heptano, respectivamente.

Las isothermas de adsorción de vapor de los distintos disolventes son del tipo I según la clasificación BDDT, para todas las muestras de la serie PET. La meseta de saturación es paralela al eje de presiones relativas, indicando que estos adsorbentes microporosos no presentan evidencias de mesoporosidad. Estas primeras valoraciones cualitativas concuerdan con la caracterización textural, obtenida previamente a partir de las isothermas de adsorción de nitrógeno a -196 °C (Apartado 4.3.1.1).

Es necesario señalar que la medida de las isothermas de adsorción de heptano vapor planteó ciertas dificultades experimentales para todas las muestras de la serie PET, relacionadas con el equilibrio. Se observa claramente en las representaciones, que la adsorción en la zona de baja presión es casi vertical. A pesar de que se realizaron múltiples determinaciones, no se consiguió mejorar este comportamiento para este disolvente, debido a que no se alcanza fácilmente el equilibrio de adsorción. Por lo tanto, para evitar interpretaciones erróneas, no se utilizará dicha zona en la discusión de resultados; se utilizará únicamente los puntos de equilibrio.

Las isothermas de adsorción de los vapores proporcionan información sobre el tipo de interacciones que se producen entre los disolventes y los carbones activados empleados. Mientras que el intervalo de bajas presiones relativas es más sensible a la química superficial de los carbones activados, el intervalo correspondiente a las altas presiones relativas lo es a la porosidad del adsorbente [BRADLEY, 1995].

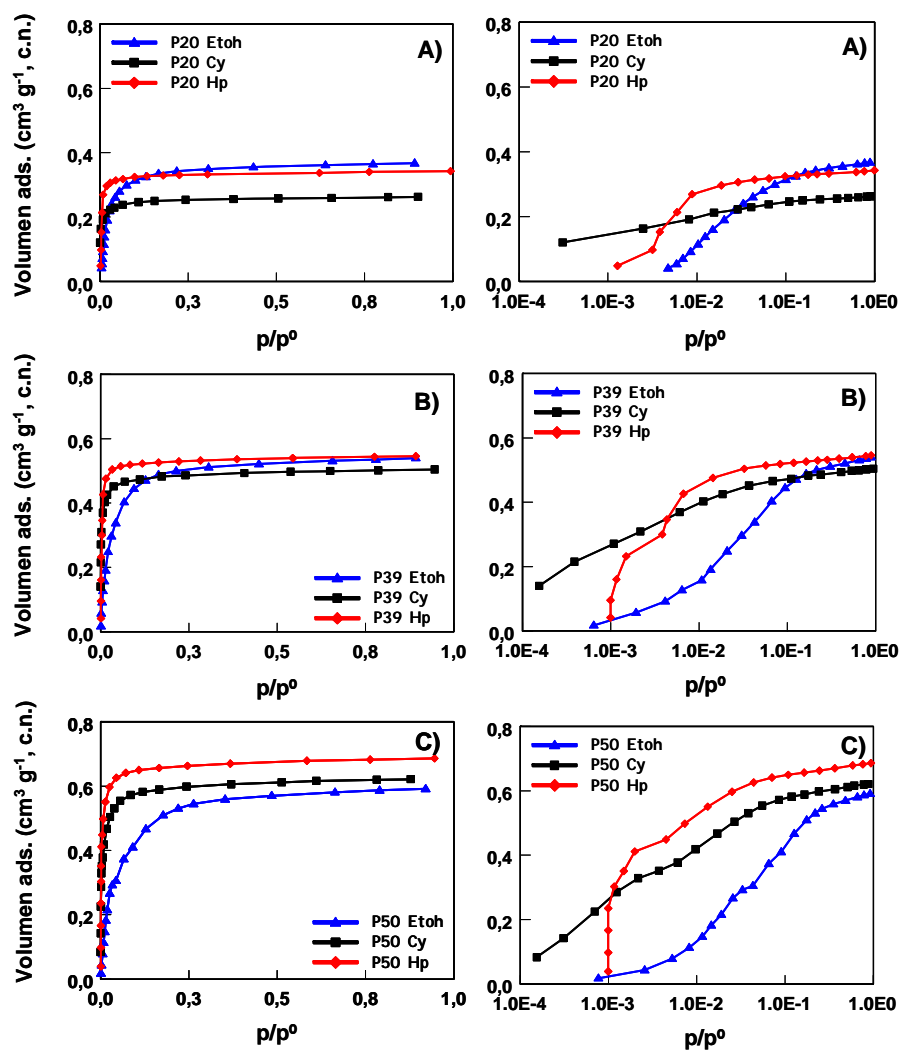


Figura 4.67. Isothermas de adsorción de etanol (Etoh), ciclohexano (Cy), y heptano (Hp), empleando como adsorbentes: A) P20, B) P39 y C) P50, en escala lineal (izquierda) y semilogarítmica (derecha).

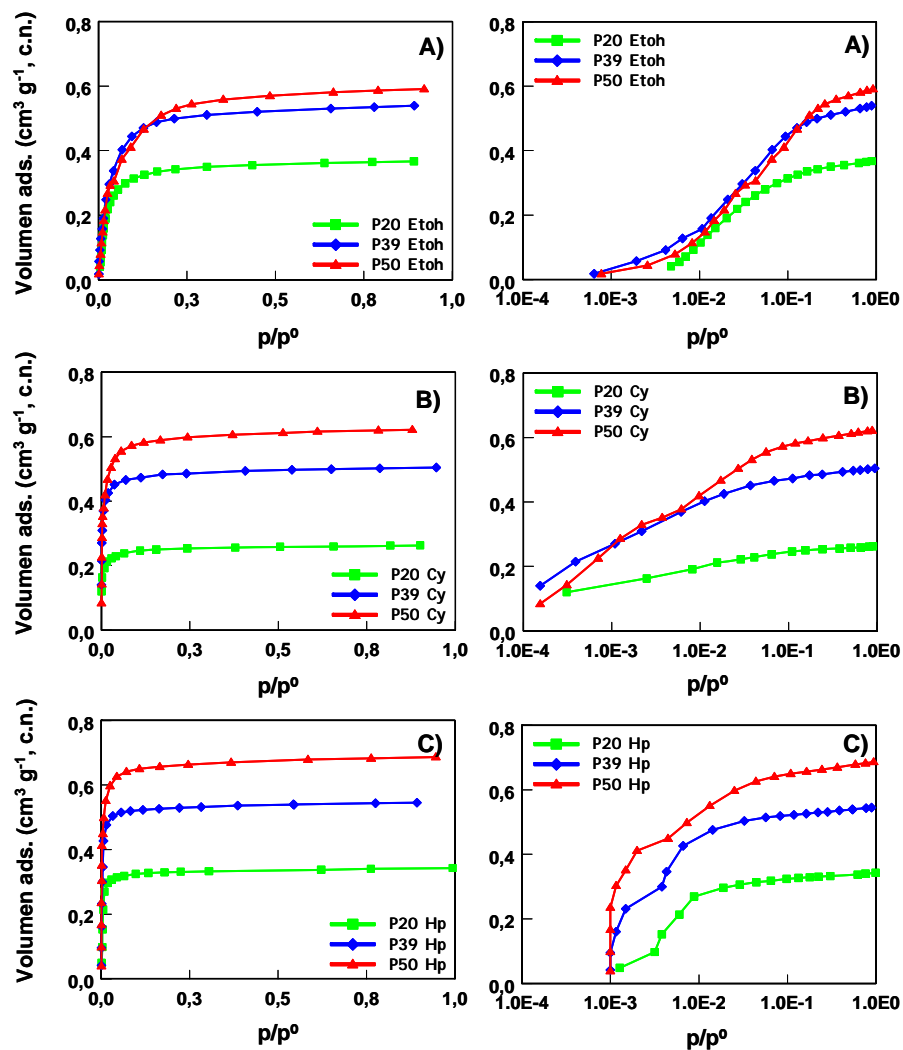


Figura 4.68. *Isotermas de adsorción empleando como adsorbentes los carbones activados: P20, P39 y P50, y como disolventes: A) etanol (EtOH), B) ciclohexano (Cy), y C) heptano (Hp), en escala lineal (izquierda) y semilogarítmica (derecha).*

El ciclohexano y el heptano presentan isothermas de adsorción paralelas en todo el rango de presiones relativas, en todos los carbones activados de la serie PET, lo que concuerda con el hecho de que por su composición química y naturaleza, ambos disolventes orgánicos interaccionan con el adsorbente a través de interacciones no específicas. Por otro lado, el volumen adsorbido a presiones relativas elevadas es inferior en el ciclohexano. En el caso de las muestras P39 y P50, las diferencias entre ambas isothermas no son tan significativas, el volumen adsorbido de ciclohexano es aproximadamente un 8 % inferior que el del heptano. Sin embargo, en el caso de la muestra P20 la diferencia ya es notoria, siendo el volumen adsorbido de ciclohexano aproximadamente un 25 % inferior al de heptano. Al igual que se observó en el estudio de la serie Q (Apartado 4.2.3.2), este comportamiento sugiere que existe un efecto de exclusión cuando el disolvente empleado es el ciclohexano.

Para abordar esta discusión, es necesario introducir el concepto de dimensiones críticas de ambas moléculas. El concepto de dimensiones de una molécula se asocia a su tamaño, forma y configuración energética más favorable, ya que son factores que determinan si dicha molécula es capaz de acceder a poros de cierto tamaño. Tradicionalmente, se utiliza el diámetro cinético para evaluar la accesibilidad al interior de estructuras porosas, el cual se relaciona con el diámetro mínimo de equilibrio de la molécula evaluado por el potencial de Lennard-Jones, y asume que la molécula es esférica, sin tener en cuenta su orientación. En el caso de moléculas no esféricas ni simétricas (cadenas de hidrocarburos lineales como el caso de heptano, o estructuras globulares como el ciclohexano), parece tener más sentido el empleo del concepto de dimensiones críticas para evaluar la exclusión molecular.

El diámetro crítico se define como el diámetro menor del cilindro a través del cual puede acceder dicha molécula sin distorsionarse

[SONG, 1994] y se obtiene a partir de distancias, ángulos de enlace, y radios de van der Waals [WEBSTER, 1998]. Así, en función de la geometría del poro se consideran una o varias dimensiones críticas: la dimensión mínima (MIN-1), en el caso de poros de tipo rendija (carbones activados), y la distancia perpendicular más próxima, para configuraciones de baja energía (MIN-2). Los valores de dimensiones críticas para ciclohexano y heptano encontrados en la bibliografía se recogen en la Tabla 4.27.

Según estos datos, es evidente que el heptano posee menores dimensiones críticas que el ciclohexano, y por tanto tiene acceso a una fracción de la porosidad superior que éste. Es decir, la microporosidad estrecha de los carbones activados estaría parcialmente restringida para la molécula de ciclohexano, dadas sus mayores dimensiones críticas. Comparativamente, la dimensión MIN-1 del naftaleno (0,39 nm), es bastante menor que la de ciclohexano.

Tabla 4.27. *Dimensiones críticas de los disolventes empleados [WEBSTER, 1998] y del naftaleno [SANDER, 1997]*

	x	y	z	MIN-1	MIN-2
	(nm)	(nm)	(nm)	(nm)	(nm)
Ciclohexano	0,72	0,66	0,50	0,50	0,66
Heptano	1,16	0,45	0,40	0,40	0,45
Naftaleno	0,74	0,92	0,39	0,39	0,74

Por otro lado, se puede observar cómo a altas presiones relativas, y para todos los disolventes, el volumen total de disolvente adsorbido a $p/p^{\circ} = 1$, aumenta con el grado de quemado de los materiales; es decir, con el desarrollo textural. Así, la muestra que más adsorbe es P50, que era la que mayor área superficial equivalente presentaba.

Que la exclusión del ciclohexano sea más significativa en el carbón activado P20 que en los otros dos adsorbentes, podría justificarse teniendo presente las distribuciones de tamaño de microporos obtenidas tras aplicar el método DRS a las isothermas de adsorción de CO₂ (Figura 4.49). La muestra P20 posee una distribución más estrecha que la de los otros carbones activados, con lo que en este caso la dificultad para acceder a la porosidad por parte del ciclohexano es mayor.

Que el ciclohexano presente limitaciones de acceso a los poros del carbón activado justifica la tendencia observada en las isothermas de adsorción de naftaleno (Figura 4.62). La retención del hidrocarburo aromático era la misma, tanto si se empleaba como disolvente etanol o ciclohexano, las isothermas experimentales de adsorción eran prácticamente superponibles para todas las muestras. Anteriormente se comentó que únicamente considerando las interacciones adsorbato-disolvente, no se justificaba la tendencia de adsorción seguida. Que el ciclohexano no pueda acceder a la misma fracción de la porosidad a la que el naftaleno tiene acceso, se traduce en una disminución del efecto competitivo por parte del disolvente, con lo que se retiene una cantidad de naftaleno superior a la que se obtendría si no existiese este efecto de exclusión. De esta forma se entiende que ambas isothermas, las obtenidas cuando se emplea como disolvente etanol o ciclohexano, sean superponibles.

El hecho más significativo se produce cuando se comparan las isothermas de etanol; estas son superponibles para las tres muestras a presiones relativas inferiores a 0,015 (Figura 4.61.A), siendo muy pequeño el volumen retenido a bajas presiones. Puesto que el intervalo de bajas presiones relativas guarda relación con la naturaleza de las interacciones que tienen lugar, este hecho confirma la ausencia de interacciones de carácter específico con los adsorbentes. Estos resultados concuerdan con la

naturaleza hidrófoba de estos materiales, que no presentan grupos funcionales oxigenados, tal como se expuso en el Apartado 4.3.1.2.

En este apartado se ha evaluado el papel desempeñado por la textura de los carbones activados en el proceso de adsorción de los hidrocarburos aromáticos policíclicos. Se ha llevado a cabo utilizando una serie de carbones activos obtenidos a partir de un residuo plástico -PET-, que se caracterizan por ser adsorbentes fundamentalmente microporosos, con elevadas áreas superficiales equivalentes y ausencia de grupos superficiales, lo que les confiere un carácter básico.

Se pudo comprobar cómo la retención de naftaleno en un medio acuoso está directamente vinculada con el área superficial específica del adsorbente, concretamente con su microporosidad; de manera que cuanto mayor es el volumen total de microporos, mayor es la cantidad retenida del contaminante orgánico. Por otro lado, la accesibilidad del adsorbato se ralentiza en tamices moleculares cuyo tamaño medio de poro es similar a las dimensiones de la molécula de naftaleno. La orientación más plausible que adopta el hidrocarburo aromático para acceder a los microporos estrechos, es una orientación paralela a las paredes del poro, consiguiendo superar la barrera de entrada y acceder a los poros más energéticos.

Los resultados obtenidos en medios de distinta polaridad confirman la importancia de las interacciones con el disolvente en el proceso de adsorción de hidrocarburos aromáticos policíclicos, fundamentalmente en disoluciones diluidas. Tanto la afinidad del contaminante orgánico por el medio en el que se encuentra disuelto, como el posible efecto competitivo del disolvente por los centros activos de adsorción en el carbón activado, y la accesibilidad de los componentes de la disolución a la porosidad del carbón activado, son factores clave para entender el proceso global de adsorción.

4.4. COMPARACIÓN CON OTROS ADSORBENTES

A lo largo de los apartados previos se ha puesto de relieve la gran capacidad de adsorción que presentan los carbones activados para retener hidrocarburos aromáticos policíclicos. En esta última parte se completará el estudio de adsorción de estos compuestos empleando otro tipo de adsorbentes, tanto de naturaleza carbonosa como inorgánica. Por un lado, se evaluará la capacidad de adsorción de naftaleno empleando dos adsorbentes carbonosos: un carbón activado mesoporoso comercializado por MAST Carbon International, y un material preparado a partir de un residuo agrícola (vainas de alubias). Finalmente se comparará la capacidad de retención de naftaleno obtenida en los distintos carbones activados estudiados con la que presentan otros tipos de adsorbentes no carbonosos.

4.4.1. CARBONES ACTIVADOS PROCEDENTES DE RESIDUOS AGRÍCOLAS

La pirólisis de residuos agroforestales constituye una alternativa sostenible para la obtención de productos con mayor valor añadido, así como una vía para disminuir los daños ambientales ocasionados por la acumulación de estos residuos o su incineración. El carbonizado obtenido tras la pirólisis de la biomasa vegetal es de particular interés, puesto que puede ser utilizado directamente como combustible o ser sometido a tratamientos adicionales para obtener finalmente carbones activados [SAVOVA, 2001]. La conversión de estos residuos en carbones activados es una alternativa prometedora para reducir el coste de la preparación de estos adsorbentes y favorecer su aplicación en problemas medioambientales.

En este caso, se planteó la revalorización del residuo procedente de las vainas de alubias para la obtención de carbones activados, evaluando su capacidad para retener naftaleno.

La preparación de carbones activados a partir de este residuo agrícola se realizó siguiendo dos etapas distintas de activación, según se detalla a continuación:

4.4.1.1. Activación física con vapor de agua

Una cantidad pesada del material precursor seco (alrededor de 50 g), con un tamaño de partícula comprendido entre 1-5 mm, se calentó en un reactor, a presión atmosférica, hasta alcanzar una temperatura de carbonización de 600 °C, la cual se mantuvo durante 10 min. La rampa de calentamiento fue de 60 °C min⁻¹. Transcurrido ese tiempo, el carbonizado se dejó enfriar a temperatura ambiente. La etapa de activación se llevó a cabo sometiendo al residuo sólido obtenido tras la pirólisis de la biomasa a un tratamiento a 700 °C durante una hora, empleando como gas activante una corriente de vapor de agua. El carbón activado obtenido presenta un grado de activación o de quemado del 40 %.

4.4.1.2. Activación química con carbonato de potasio

La biomasa utilizada como precursor se sometió a una etapa previa de molienda y tamizado hasta alcanzar un tamaño máximo de partícula de 0,5 mm. Este material de partida seco se mezcló con una disolución acuosa del agente activante, K₂CO₃, en una relación másica precursor: agente activante de 4:6. La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 12 horas. Transcurrido este tiempo se secó a 110 °C y se carbonizó en atmósfera de nitrógeno a 950 °C durante 10 min, empleando una rampa de calentamiento de 10 °C min⁻¹. Se dejó enfriar en atmósfera de nitrógeno y finalmente se le realizó una etapa de lavado con una disolución de agua y HCl (10 %) para eliminar el exceso de agente activante. El producto final se secó a 110 °C.

La nomenclatura asignada a las muestras consta de la letra **B** -para indicar la procedencia del precursor (biomasa)-, seguida de la inicial del proceso de activación; **F** para activación física y **Q** para activación química.

La composición inicial del residuo agrícola influye de manera significativa tanto en las características químicas como en las texturales del carbón activado obtenido, independientemente del método de activación escogido. Así, altos contenidos de lignina parecen favorecer el desarrollo de la macroporosidad, mientras que la presencia de celulosa favorece la formación de materiales predominantemente microporosos [SAVOVA, 2001].

En el caso que nos ocupa, el precursor está compuesto principalmente por celulosa y hemicelulosa (33,03 y 45,46 % masa respectivamente), lignina (17,24 % masa) y por una pequeña cantidad de lípidos (4,47 % masa). La baja relación lignina:celulosa, lo convierte en un excelente precursor de carbones activados de naturaleza microporosa. En la Tabla 4.28 se muestran los resultados del análisis inmediato y elemental de este residuo agrícola.

Tabla 4.28. *Análisis químico y elemental del residuo agrícola utilizado como precursor (vainas de alubias) y de los carbones activados preparados por activación física (BF) y química (BQ)*

	Análisis inmediato		Análisis elemental				
	Cenizas	Volátiles	% C	% H	% N	% S	% O
Precursor	6,1	80,1	43,3	6,0	0,9	0,1	49,7
BF	22,8	30,3	60,3	3,9	0,7	0,2	35,0
BQ	10,8	-	83,7	1,5	0,5	0,1	14,1

Previamente a la evaluación de la capacidad de adsorción de naftaleno se realizó una caracterización química y textural de ambos

carbones activados. A continuación se detallan los resultados obtenidos de dicha caracterización:

Las isothermas de adsorción/desorción de N_2 a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ de la Figura 4.69 presentan una forma intermedia entre los tipos I y IV de la clasificación de BDDT [Brunauer, 1940], con un pequeño bucle de histéresis tipo H4. Ambos adsorbentes son carbones microporos con cierto desarrollo de mesoporosidad. Comparativamente, la muestra BQ, obtenida por activación química, presenta un elevado desarrollo de la microporosidad, mientras que la muestra BF tiene un volumen de microporos muy inferior, y, cualitativamente, de menor tamaño de poro, como se deduce de la forma de la “rodilla” de las isothermas.

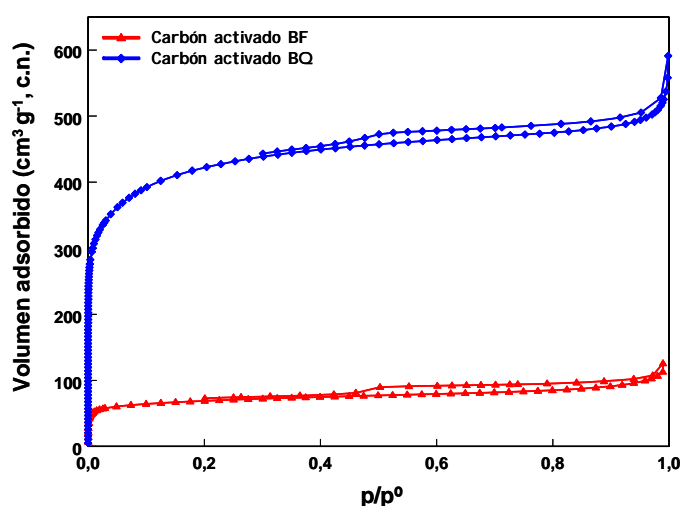


Figura 4.69. *Isothermas de adsorción de N_2 a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ de los carbones activados, BF y BQ, procedentes de residuos agrícolas.*

Por otro lado, se puede observar cómo la muestra BQ presenta un volumen total adsorbido cuatro veces superior al del carbón activado BF, lo cual pone de relieve que la activación química permite obtener un carbón activado con un mayor desarrollo poroso que el que se consigue por activación física, aún siendo el grado de activación de este último del 40 %.

El análisis de los datos de adsorción de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ por los métodos BET y DR (Tabla 4.29) muestra que la activación química permite obtener un carbón activado (carbón BQ) con área superficial $-S_{\text{BET}}-$, unas 6 veces superior a la del carbón obtenido por activación física, así como un mayor volumen de microporos. Además, el valor del parámetro L (tamaño medio de poro), calculado a partir de la ecuación de Stoeckli-Ballerini, junto con el valor del parámetro E_0 (energía característica) confirman que la activación química conduce a la obtención de microporos más anchos.

Tabla 4.29. *Parámetros texturales de los carbones activados procedentes de los residuos agrícolas: BF-obtenido por activación física-, BQ-obtenido por activación química-, calculados tras la aplicación de los métodos BET y DR a las isothermas de adsorción de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$.*

	S_{BET} ($\text{m}^2\text{ g}^{-1}$)	V_T ($\text{cm}^3\text{ g}^{-1}$)	W_0^* ($\text{cm}^3\text{ g}^{-1}$)	S_{mic}^* ($\text{m}^2\text{ g}^{-1}$)	E_0^* (kJ mol^{-1})	L^* (nm)
BF	258	0,206	0,037	121	16,7	2,05
BQ	1580	0,809	0,663	321	14,0	4,13

**parámetros obtenidos tras aplicar el método DR a las isothermas de adsorción de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$*

En lo que respecta a la caracterización química, los dos carbones activados poseen un elevado contenido en oxígeno, lo cual sugiere, a priori, la existencia de grupos funcionales oxigenados en la superficie de ambos carbones activados. La activación física conduce a un material con un contenido en oxígeno aproximadamente tres veces superior al que se obtiene por activación química. Teniendo en cuenta que el precursor también presenta un elevado contenido en oxígeno y materia volátil, estos resultados indican que la activación física da lugar a un menor grado de desvolatilización del precursor. Esto concuerda con el hecho de que el material activado con vapor de agua (carbón BF) fue tratado a una temperatura inferior ($700\text{ }^\circ\text{C}$) que el sometido a activación química ($950\text{ }^\circ\text{C}$).

El contenido en grupos oxigenados superficiales de carácter ácido fue evaluado aplicando el método de Boehm [BOEHM, 1966]. Este método se basa en una neutralización selectiva de los grupos superficiales según su acidez, utilizando bases de distinta fuerza (NaHCO_3 , Na_2CO_3 , NaOH y NaOC_2H_5), puesto que la base neutraliza sólo aquellos grupos cuyo pK_a sea igual o inferior al de la base. Se asume que el NaHCO_3 es capaz de neutralizar todos los grupos carboxilo, el Na_2CO_3 neutraliza los grupos carboxilo y lactona, el NaOH neutraliza los grupos carboxilo, lactona y fenol y por último el NaOC_2H_5 neutraliza los grupos carboxilo, lactona, fenol y carbonilo. En cuanto a los grupos básicos, se realizó una cuantificación del total de ellos empleando HCl 0,05 N [PAPIRER, 1987]. La cuantificación de los grupos superficiales junto con el valor del punto de carga cero (pH_{PZC}) se recogen en la Tabla 4.30.

Tabla 4.30. *Cuantificación de los grupos oxigenados superficiales evaluados por el método de Boehm, y el valor del punto de carga cero (pH_{PZC}) de los carbones activados procedentes de residuos agrícolas*

	Carbón activado BF	Carbón activado BQ
pH_{PZC}	11,9	9,2
<i>Grupos ácidos (mequiv. g⁻¹)</i>		
Carboxílicos	-	-
Lactónicos	-	-
Hidroxílicos	0,21	0,53
Carbonilos	1,52	2,37
<i>Total grupos básicos (mequiv. g⁻¹)</i>	7,40	1,38

A pesar del alto contenido en oxígeno que presentaban los dos carbones activados (Tabla 4.30), los valores obtenidos del punto de carga cero revelan que ambos adsorbentes son de naturaleza básica. La basicidad

de un carbón activado puede atribuirse tanto a la presencia de grupos funcionales de naturaleza básica, del tipo cromeno, cetona o pirona, como a la materia mineral o impurezas inorgánicas presentes en el carbón activado, o también puede estar asociada a los electrones de tipo π deslocalizados en los planos basales [MONTES-MORÁN, 2004]. En este caso, el alto contenido de materia mineral de los carbones activados, junto con el alto número de grupos funcionales de naturaleza básica, justifican los altos valores obtenidos del punto de carga cero.

La naturaleza ácido-base de las funcionalidades se confirmó tras la cuantificación realizada por el método de Boehm. Se observa que ambos adsorbentes no presentan grupos ácidos fuertes, de tipo carboxílico o lactona; sin embargo, la valoración realizada con HCl muestra un alto contenido total de grupos básicos, siendo la cantidad de grupos básicos presentes en el carbón BF aproximadamente seis veces superior a la del carbón BQ.

Una vez realizada la caracterización química y textural de ambos carbones activados se determinó la capacidad de retención de naftaleno, a partir de isothermas de adsorción de equilibrio (Figura 4.70), estableciendo en tres días el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio. Este tiempo es el mismo que el establecido previamente para los demás carbones activados estudiados cuando el disolvente empleado es agua.

La isoterma de adsorción de naftaleno del carbón activado BQ es del tipo L -cóncava respecto al eje de abscisas-, mientras que la isoterma que presenta el carbón activado BF pertenece al tipo S -cóncava respecto al eje de ordenadas-, según la clasificación de Giles [GILES, 1960]. La adsorción de naftaleno en este último caso se ve favorecida a medida que aumenta la concentración, debido a una adsorción cooperativa. Este tipo de isoterma es característico de sistemas en los que existe una moderada atracción

intermolecular y una fuerte competencia por los centros de adsorción con las moléculas de disolvente o de otros adsorbentes.

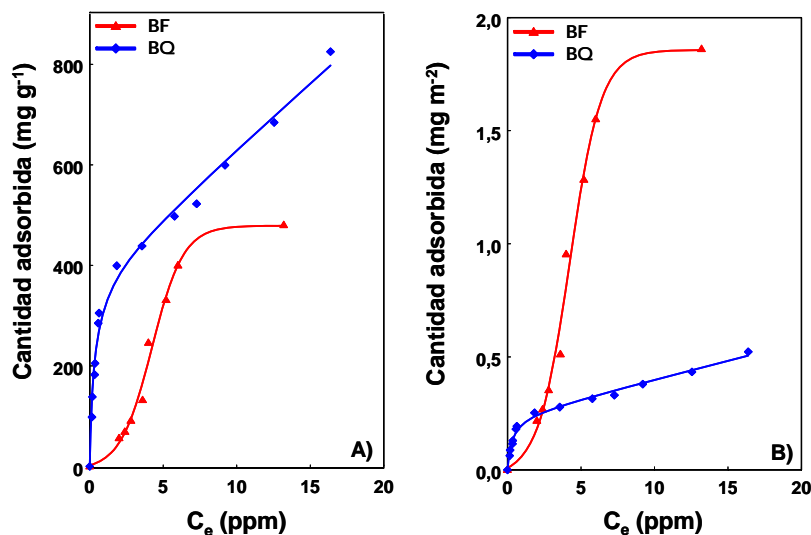


Figura 4.70. *Isotermas experimentales de adsorción de naftaleno: A) sin normalizar y B) normalizadas respecto a la superficie equivalente, obtenidas cuando se emplean como adsorbentes los carbones activados: BF-obtenido por activación física- y BQ -obtenido por activación química-.*

De la comparación de las isotermas de adsorción de ambos carbones, (Figura 4.70.A), se deduce que el carbón obtenido por activación química presenta mayor capacidad para retener naftaleno. Este hecho está en concordancia con el mayor desarrollo textural de dicho carbón (Tabla 4.29), en comparación con el carbón obtenido por activación física. Sin embargo, cuando ambas isotermas se normalizan respecto al área superficial BET (Figura 4.70.B), el comportamiento varía, siendo la retención de naftaleno por unidad de área del adsorbente muy superior en el carbón con menor desarrollo textural. Este resultado pone de manifiesto la gran importancia de la química superficial del carbón activado en el proceso de adsorción.

Teniendo en cuenta que el mecanismo más plausible de adsorción de naftaleno en carbones activados transcurre a través de interacciones

dispersivas (tipo π - π) y que los grupos funcionales de carácter básico incrementan la densidad π electrónica del adsorbente [COUGHLIN, 1968], el comportamiento de ambos carbones se puede atribuir a su composición química. Así, el carbón obtenido por activación física (muestra BF) presentaba un contenido total de grupos básicos aproximadamente 6 veces superior al del carbón BQ (Tabla 4.30). Este mayor contenido de funcionalidades básicas explicaría la mayor retención de naftaleno por parte del carbón activado BF, cuando se realiza la comparación normalizando respecto al área superficial equivalente.

Por otro lado, la forma sinusoidal de la isoterma de adsorción de naftaleno del carbón BF -tipo S- indica la existencia de un fuerte efecto competitivo por parte del disolvente. Teniendo en cuenta el alto contenido en materia mineral y el alto contenido en oxígeno (35 %), es probable que se produzcan interacciones específicas -enlaces de hidrógeno- entre las moléculas de agua, los grupos oxigenados y la materia mineral, conduciendo a una menor retención del naftaleno.

4.4.2. CARBÓN ACTIVADO MESOPOROSO

Hasta el momento el estudio de la adsorción de los hidrocarburos aromáticos policíclicos se ha realizado empleando carbones activados principalmente microporosos. En este apartado se evaluará la adsorción de naftaleno empleando un carbón activado mesoporoso -comercializado por MAST Carbón Internacional- y al que se asignará la nomenclatura **CMAS**T.

La caracterización textural del mismo se llevó a cabo realizando isotermas de adsorción de N_2 y CO_2 a -196 y $0^\circ C$, respectivamente (Figura 4.71). La isoterma de adsorción de N_2 (Figura 4.71.A), es una isoterma tipo IV según la clasificación BDDT, con una fuerte contribución de microporosidad, correspondiendo a un carbón activado micro-

mesoporoso. Los parámetros obtenidos tras aplicar el método BET y DFT a las isothermas de adsorción de N_2 , así como los obtenidos tras aplicar el método DR a la isoterma de CO_2 (Figura 4.71.B), se muestran en la Tabla 4.31. Con una finalidad comparativa, se han incluido en dichas tablas los valores de los parámetros obtenidos previamente para el carbón activado Q.

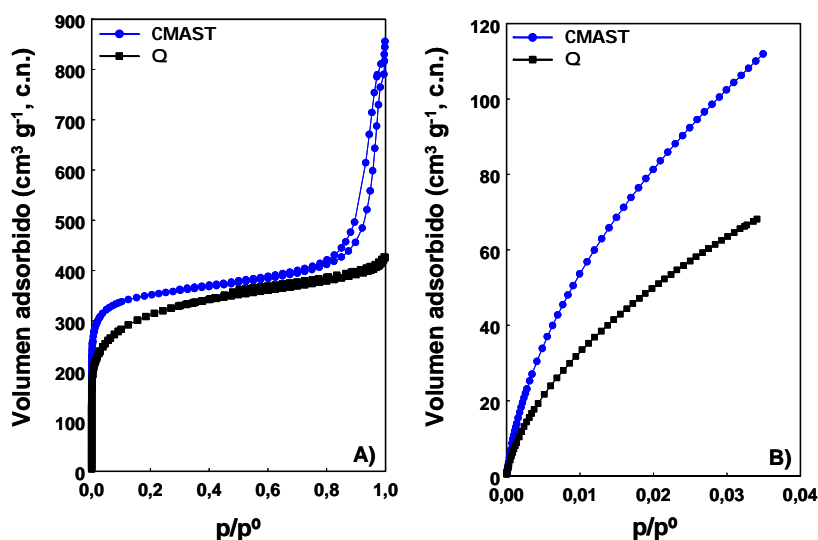


Figura 4.71. Comparación de las isothermas de adsorción: A) de N_2 a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, B) de CO_2 a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, de los carbones activados CMAST y Q.

El carbón activado CMAST presenta un volumen total adsorbido de N_2 aproximadamente dos veces superior al del carbón activado Q, como consecuencia de su mesoporosidad (el volumen de mesoporos es aproximadamente cuatro veces mayor). Por otro lado, también posee gran desarrollo microporoso, siendo el volumen de microporos estrechos determinado por CO_2 aproximadamente 3 veces superior al del carbón Q. Los valores del parámetro L (tamaño medio de poro), calculado a partir de la ecuación de Stoecki-Ballerini para los datos de adsorción de CO_2 , junto con

el valor de la energía $-E_0$ -, revelan que el carbón activado CMAST presenta microporos más anchos que el carbón activado Q.

Tabla 4.31. Comparación de los parámetros texturales de los carbones activados: CMAST y Q, obtenidos a partir de las isothermas de adsorción de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$, y de las isothermas de adsorción de CO_2 a $0\text{ }^\circ\text{C}$

Muestra	S_{BET} ($\text{m}^2\text{ g}^{-1}$)	V_{TOTAL} ($p/p^\circ < 0,99$) ($\text{cm}^3\text{ g}^{-1}$)	DFT		
			$V_{\text{micro. estrechos}}$ ($\text{cm}^3\text{ g}^{-1}$)	$V_{\text{micro. anchos}}$ ($\text{cm}^3\text{ g}^{-1}$)	$V_{\text{meso.}}$ ($\text{cm}^3\text{ g}^{-1}$)
CMAST	1369	1,207	0,206	0,210	0,443
Q	1150	0,636	0,126	0,211	0,134

$V_{\text{micro. estrechos}}$ = volumen de microporos de diámetro: $\phi < 0,7\text{ nm}$
 $V_{\text{micro. anchos}}$ = volumen de microporos de diámetro: $0,7\text{ nm} < \phi < 2\text{ nm}$

Datos de las isothermas de adsorción de CO_2 a $0\text{ }^\circ\text{C}$				
	S_{DR} ($\text{m}^2\text{ g}^{-1}$)	W_0 ($\text{cm}^3\text{ g}^{-1}$)	E_0 (kJ mol^{-1})	L (nm)
CMAST	1027	0,392	25,4	0,77
Q	422	0,161	27,9	0,65

Una vez obtenida la caracterización textural, se determinó la capacidad de retención de naftaleno siguiendo el mismo protocolo de trabajo descrito anteriormente (Apartado 3.3.2). En la Figura 4.72 se muestra la capacidad de adsorción de naftaleno del carbón CMAST, comparada con la de los carbones activados procedentes de residuos agrícolas y el carbón activado Q. Cuando la capacidad se expresa por unidad de masa del adsorbente (Figura 4.72.A), la muestra que más naftaleno retiene se corresponde con el CMAST. Este comportamiento puede vincularse a su mayor volumen de microporos, en comparación con el de los otros tres

carbones activados. Por otro lado, es interesante resaltar que la capacidad de retención de naftaleno de los carbones activados procedentes de los residuos agrícolas es similar a la del carbón Q, a pesar de su menor área superficial (unas cinco veces inferior en el caso de la muestra BF).

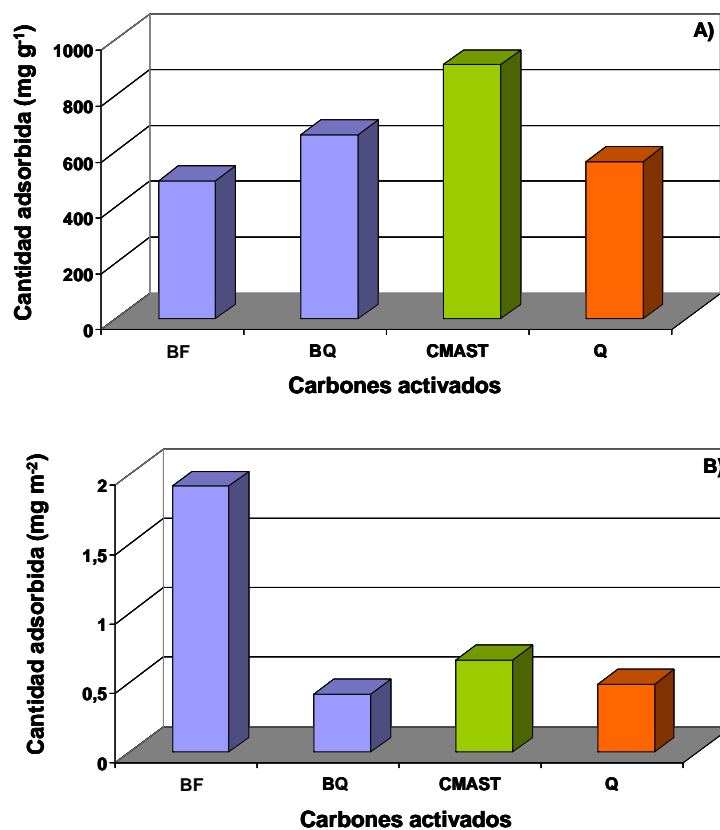


Figura 4.72. Comparación de las cantidades adsorbidas sin normalizar (A) y normalizadas respecto a la superficie específica (B), de la serie de carbones activados BF y BQ, procedentes del residuo agrícola (azul), del carbón activado mesoporoso CMAST (verde) y del carbón activado Q (naranja).

No obstante, normalizando la capacidad de adsorción respecto al área superficial (Figura 4.72 B), se pone de relieve, de nuevo, la gran importancia de la química superficial de los carbones activados en el proceso de adsorción. El carbón activado más básico de todos (i.e., pH_{PZC} : 10,7, 8,2, 9,0 y 7,2 para el BF, BQ, Q y CMAST, respectivamente), el obtenido por activación física (BF), es capaz de retener aproximadamente cuatro veces más naftaleno que el resto de los carbones activados.

Con el propósito de evaluar la naturaleza de las fuerzas de interacción por parte del carbón activado CMAST, se realizó el análisis termogravimétrico de la muestra tras ser agotada con naftaleno (Figura 4.73). El termograma obtenido se comparó con el que se obtuvo para el carbón activado Q, así como el perfil obtenido para el carbón activado antes de ser saturado con la disolución de naftaleno.

Al igual que sucedía con el carbón activado comercial Q, el carbón mesoporoso CMAST únicamente presenta un pico en torno a 100 °C, correspondiente al agua fisisorbida en la matriz carbonosa. La ausencia de otros picos confirma la naturaleza hidrofóbica de este carbón activado. El perfil de desorción de la muestra tras ser agotada con naftaleno es similar al que presenta el carbón Q, con un único pico centrado a temperaturas por encima de 400 °C, lo que confirma la existencia del mismo tipo de fuerzas de interacción naftaleno-adsorbente. La temperatura de desorción de naftaleno es unos 30 °C inferior en el caso del carbón CMAST, indicando la existencia de interacciones levemente más fuertes entre el hidrocarburo aromático policíclico y el carbón activado Q, lo que concuerda con la distribución de microporos más ancha del carbón CMAST.

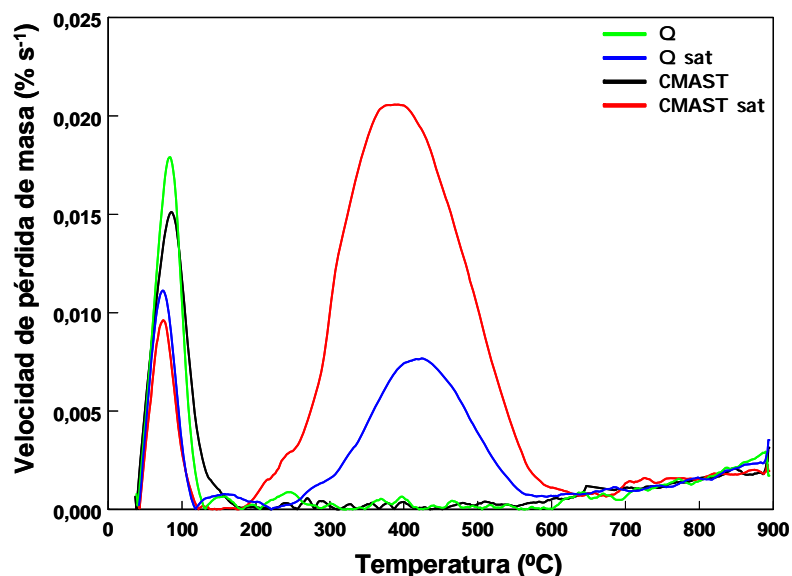


Figura 4.73. Comparación de los perfiles de desorción correspondientes al carbón activado comercial Q y al carbón mesoporoso CMAST antes y después de ser saturado con naftaleno (sat).

4.4.3. ADSORBENTES INORGÁNICOS

Con objeto de tener una visión comparativa entre la capacidad de retención de naftaleno de los carbones activados investigados con respecto a otros adsorbentes no carbonosos, se llevó a cabo el estudio de la adsorción de naftaleno empleando adsorbentes de naturaleza inorgánica. Los adsorbentes inorgánicos seleccionados fueron: dos zeolitas tipo faujasita (13X y NaY), una sepiolita (Pangel-S9) y una alúmina activada (γ -alúmina T126). A continuación se recoge una breve descripción de los adsorbentes empleados:

- Las **zeolitas** son aluminosilicatos cristalinos de fórmula general: $\text{Me}_{x/n}(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y \cdot m \text{H}_2\text{O}$, donde x , m y n son números enteros correspondientes a la celdilla unidad y Me es un catión metálico de valencia

n. Su estructura consiste en una red tridimensional de tetraedros de SiO_4 y AlO_4 , denominados unidad fundamental, enlazados por medio de los átomos de oxígeno, originando estructuras poliédricas más o menos complejas. Así, se forman cavidades o canales de distinto tamaño, que están conectados entre sí por medio de aberturas o poros de dimensiones constantes. Es esta regularidad en el tamaño y disposición de los poros la característica que mejor distingue a las zeolitas de otros sólidos porosos, tales como los carbones activados [BAERLOCHER, 2001].

Las diferentes formas de coordinarse los tetraedros y las distintas relaciones Si/Al originan los diversos tipos de zeolitas. Las dos zeolitas empleadas en este estudio son del tipo X y del tipo Y, con cationes de sodio, y ambas pertenecientes al grupo de la faujasita. Esta estructura se puede considerar formada por unidades de sodalita coordinadas tetraédricamente a través de prismas hexagonales formados al unirse las caras hexagonales de éstas. Tal forma de conexión o topología, da lugar a dos tipos de espacios vacíos: el comprendido dentro de las unidades de sodalita y el delimitado por estas unidades y los prismas hexagonales; este último recibe el nombre de supercavidad. En las faujasitas las supercavidades están comunicadas entre sí formando una red tridimensional de espacios vacíos (Figura 4.74).

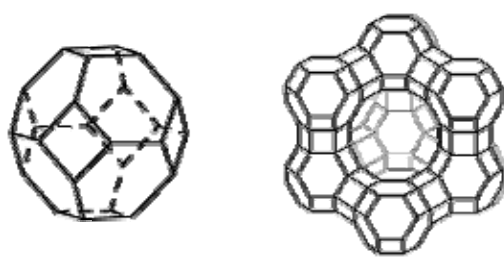


Figura 4.74. *Unidad sodalita (izquierda). Estructura de la faujasita (derecha).*

- La **sepiolita** se corresponde químicamente a un silicato de magnesio hidratado, que mineralógicamente pertenece al grupo de los

filosilicatos fibrosos y cuya fórmula ideal según Brauner y Preisinger [BRAUNER, 1956] es $[\text{Si}_{12}\text{Mg}_8\text{O}_{30}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$. Estructuralmente, la sepiolita es un filosilicato del tipo 2:1, con una capa de octaedros de magnesio entre dos capas de tetraedros de silicio. A diferencia del resto de filosilicatos, la sepiolita tiene estructura longitudinal en vez de laminar. Esto es consecuencia de que transversalmente, cada seis átomos de silicio, se produce una inversión en la capa tetraédrica, mientras que longitudinalmente se conserva la continuidad. Por tanto, se forman alternativamente canales longitudinales que confieren a la sepiolita su característica estructura capilar (Figura 4.75).

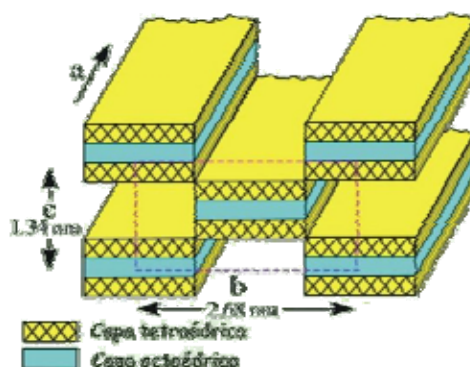


Figura 4.75. Estructura fundamental de la sepiolita.

- Finalmente, el otro adsorbente considerado fue una **alúmina activada**. Las alúminas activadas se obtienen por descomposición de sales de aluminio, o más normalmente de trihidróxidos u oxihidróxidos. Cuando se calcina el hidróxido de aluminio a óxido de aluminio se pueden formar diferentes tipos de alúminas activadas dependiendo de las condiciones en las que se realice este proceso. Cuando se calienta a temperatura suficientemente alta los trihidratos de alúmina o el α -monohidratado, pierden el agua de constitución y a 900 °C se forma una nueva variedad cristalina de alúmina, llamada γ -alúmina. En general el sistema poroso está

formado por un empaquetamiento más o menos compacto de partículas de forma irregular.

La nomenclatura utilizada para estas muestras es la siguiente: en el caso de las zeolitas se designarán refiriéndose al tipo empleado, i.e., **13X** ó **NaY**, en el caso de la sepiolita se usará su nombre comercial, **Pangel-S9**, finalmente, la alúmina activada se denominará como **alúmina T126**.

Inicialmente se realizó la caracterización textural de los adsorbentes inorgánicos. En la Figura 4.76 se muestran las isothermas de adsorción de N_2 a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ de los adsorbentes inorgánicos seleccionados. La forma de las isothermas de adsorción de N_2 pone de relieve el diferente desarrollo textural de cada uno de ellos.

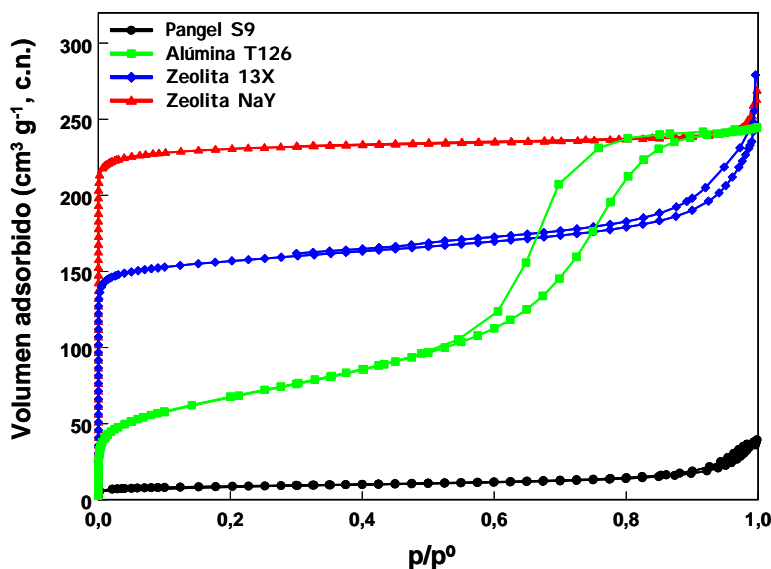


Figura 4.76. Isothermas de adsorción de N_2 a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ de los adsorbentes inorgánicos utilizados.

Por un lado, ambas zeolitas presentan isothermas tipo I de la clasificación BDDT [BRUNAUER, 1940], correspondientes a la estructura microporosa que presentan. El pequeño bucle de histéresis de la zeolita 13X

es una consecuencia de que dicha zeolita ha sido sometida a un proceso de peletización.

La γ -alúmina T126 presenta una isoterma tipo IV con un bucle de histéresis tipo H2, lo que indica que es una muestra mesoporosa, cuya porosidad posee estrangulaciones en sus extremos o poros intercomunicados. En el caso de la sepiolita Pangel-S9, la isoterma también pertenece al tipo IV, con un bucle de histéresis tipo H3, indicativo de adsorción en poros entre placas que conducen a poros planos [SING, 1985].

Estas primeras valoraciones cualitativas se corroboran de forma cuantitativa tras aplicar el método BET y DFT a las isotermas de adsorción de N_2 (Tabla 4.32). Se puede observar cómo las zeolitas poseen áreas superficiales BET significativas, en comparación con las de la alúmina y la sepiolita.

Tabla 4.32. *Parámetros texturales obtenidos tras aplicar el método DFT y BET a las isotermas de adsorción de N_2 a -196°C de los adsorbentes inorgánicos*

Muestra	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	V_{TOTAL} ($\text{p/p}^0 < 0,99$) ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	DFT		
			$V_{\text{micro. estrechos}}$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{micro. anchos}}$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{meso.}}$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
13X	632	0,364	0,183	0,005	0,099
NaY	954	0,388	0,195	0,014	0,009
Pangel-S9	32	0,054	0,000	0,004	0,021
Alúmina T126	243	0,377	0,000	0,018	0,346

$V_{\text{micro. estrechos}}$ = volumen de microporos de diámetro: $\phi < 0,7 \text{ nm}$

$V_{\text{micro. anchos}}$ = volumen de microporos de diámetro: $0,7 \text{ nm} < \phi < 2 \text{ nm}$

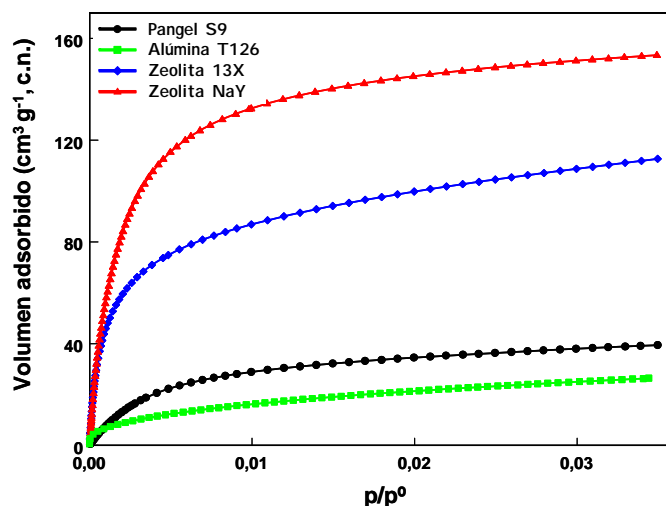


Figura 4.77. *Isotermas de adsorción de CO₂ a 0 °C de los adsorbentes inorgánicos empleados.*

Las isotermas de adsorción de CO₂ a 0 °C (Figura 4.77) de los adsorbentes inorgánicos ponen de manifiesto sus diferencias texturales respecto a la microporosidad estrecha. La distinta concavidad de las isotermas de las zeolitas revela la existencia de microporos más anchos en la zeolita NaY. Este hecho se corrobora tras aplicar el método DR a ambas isotermas de adsorción (Tabla 4.33). El mayor valor del parámetro L (tamaño medio de poro), junto con el menor valor de la energía característica $-E_0-$ por parte de la zeolita NaY es indicativo de la existencia de microporos -de tamaño inferior a 0,7 nm- más estrechos que los presentes en la zeolita 13X. Por otro lado, el volumen de CO₂ adsorbido por la alúmina y la sepiolita es mucho menor, indicando un menor desarrollo microporoso. En el caso de la alúmina, su microporosidad es muy estrecha, tal como se deduce de la curvatura cerrada de la isoterma y cuantitativamente a través del tamaño medio de poro y de la energía característica.

Tabla 4.33. *Parámetros texturales obtenidos a partir de las isotermas de adsorción de CO₂ a 0 °C, de los adsorbentes inorgánicos*

Muestra	S_{DR} (m² g⁻¹)	W_o (cm³ g⁻¹)	E_o (kJ mol⁻¹)	L (nm)
13X	1491	0,570	32,1	0,52
NaY	2628	1,004	29,2	0,61
Pangel-S9	514	0,196	27,1	0,69
Alúmina T126	102	0,039	42,2	0,35

Tras realizar la caracterización textural de los distintos adsorbentes empleados se determinó su capacidad de adsorción de naftaleno empleando las condiciones descritas anteriormente (Apartado 3.3.2). Las capacidades de adsorción obtenidas se recogen en la Figura 4.78.

Aunque se aprecian diferencias entre los adsorbentes no carbonosos evaluados (Figura 4.78.A), es necesario tener en cuenta que la capacidad de retención es muy pequeña en todos ellos, entre uno y dos órdenes de magnitud inferiores a las capacidades de los carbones activados descritos anteriormente (Tablas 4.13, 4.14 y 4.23), por lo que no se pueden considerar significativas dichas diferencias, ni merece la pena analizar en profundidad este comportamiento.

Sin embargo, es interesante destacar que ambas zeolitas, a pesar de poseer volúmenes de poro (microporo) (Tabla 4.32) comparables a los de alguno de los carbones activados evaluados (Tablas 4.4, 4.6 y 4.22), presentan mucha menor capacidad de retención de naftaleno. Esto demuestra que además de poseer una estructura microporosa adecuada, los adsorbentes deben poseer cierta afinidad hacia la molécula que se pretende retener. Así, existe dicha afinidad entre las capas grafénicas de los carbones activados y la estructura aromática de la molécula de naftaleno. En cambio, la matriz

inorgánica de las zeolitas parece no favorecer las interacciones con la molécula de naftaleno, y por tanto su capacidad para adsorber este compuesto es mucho menor. Claramente se corrobora este hecho cuando se normalizan las cantidades adsorbidas respecto al área superficial equivalente de cada adsorbente inorgánico (Figura 4.78.B).

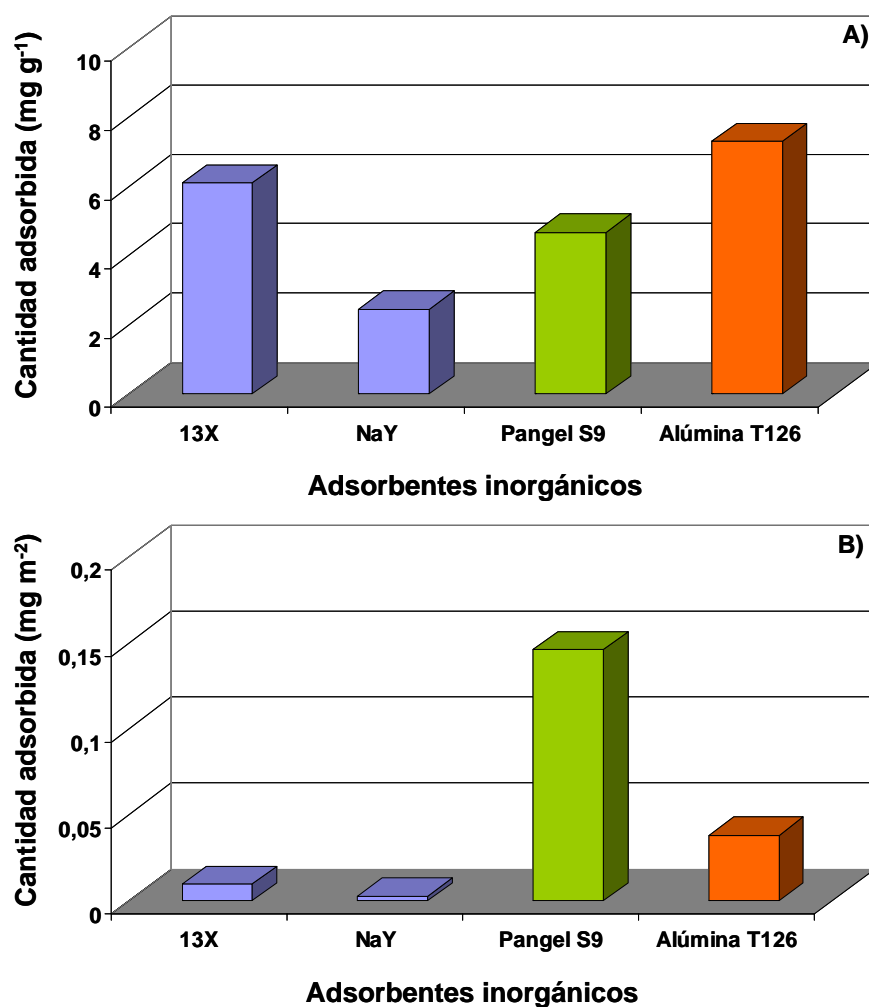


Figura 4.78. Comparación de las capacidades de adsorción de naftaleno por unidad de masa de adsorbente (A), y normalizadas respecto a la superficie específica (B) de los adsorbentes inorgánicos: zeolitas (azul), sepiolita (verde) y alúmina activada (naranja).

En la Figura 4.79 se muestra una comparación de la capacidad de adsorción que presentan estos adsorbentes inorgánicos frente a la del carbón activado P5 procedente del residuo plástico de PET, que se corresponde con el carbón activado con menor capacidad de retención de naftaleno de todos los evaluados a lo largo de este estudio.

La retención de naftaleno cuando se emplea como adsorbente un carbón activado es muy elevada en comparación con la que ofrecen los adsorbentes inorgánicos (Figura 4.79.A), en los cuales el naftaleno apenas se retiene. Esta baja capacidad de adsorción del hidrocarburo aromático policíclico tiene su justificación en la naturaleza hidrofílica de los adsorbentes inorgánicos seleccionados, y así se confirma cuando se comparan las capacidades de adsorción de cada adsorbente normalizadas respecto al área superficial equivalente (Figura 4.79.B). La normalización reduce significativamente las diferencias entre la capacidad de adsorción del carbón activado P5 de la sepiolita (Pangel-S9) y de la alúmina activada (alúmina T126). Por el contrario, en el caso de las zeolitas se pone de relieve la baja afinidad de la matriz inorgánica hacia la molécula de naftaleno, la cual se traduce en una menor retención de este contaminante.

Asimismo, la capacidad de estos adsorbentes inorgánicos para retener agua es mucho mayor que la de carbones activados, debido a su naturaleza hidrofílica. Esto conduce a una notable disminución en la adsorción de naftaleno por efecto competitivo del disolvente. Por ello, estos adsorbentes se desestiman como posibles adsorbentes para el tratamiento de aguas contaminadas por hidrocarburos aromáticos policíclicos.

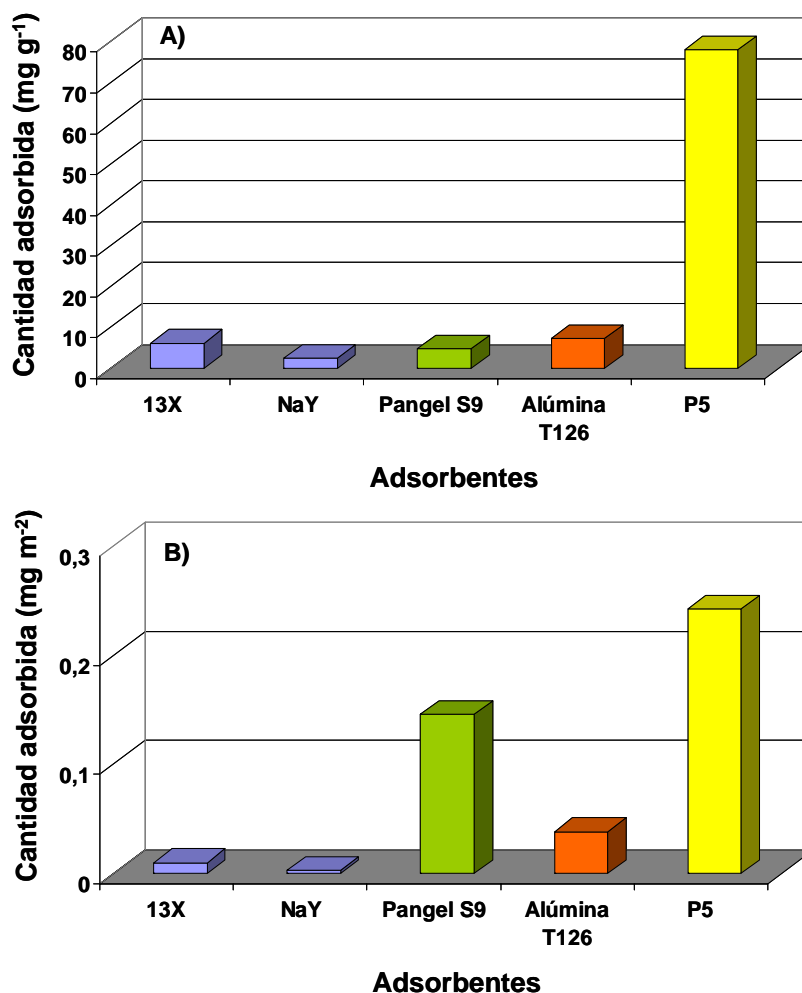


Figura 4.79. Comparación de la capacidad de adsorción de naftaleno por unidad de masa de adsorbente (A), y normalizadas respecto al área superficial equivalente (B), cuando se emplean adsorbentes inorgánicos y el carbón activado no comercial procedente del residuo plástico de PET (P5).

En este último apartado del capítulo de resultados se ha puesto de manifiesto la posibilidad de llevar a cabo la revalorización de un residuo agrícola, como son las vainas de alubias, para la preparación de adsorbentes con excelentes prestaciones respecto a la eliminación de compuestos

aromáticos en agua. A pesar de su limitado desarrollo textural, en comparación con carbones activados comerciales, poseen una capacidad de retención de naftaleno por unidad de área del adsorbente muy elevada, gracias a su composición química adecuada y a la presencia de grupos funcionales de carácter básico.

El empleo de un carbón micro-mesoporoso permitió corroborar el hecho de que la adsorción del hidrocarburo aromático policíclico tiene lugar principalmente en los centros de máxima adsorción, los microporos. Independientemente de la naturaleza del carbón activado empleado las fuerzas de interacción son siempre las mismas.

Por otro lado, las bajas capacidades de adsorción de naftaleno mostradas por varios adsorbentes inorgánicos con distinta estructura y porosidad, pone de manifiesto la importancia de las interacciones, y la afinidad entre el adsorbente y el adsorbato para optimizar la capacidad de retención, no siendo suficiente la presencia de una estructura porosa adecuada (caso de las zeolitas) para garantizar tasas de eliminación aceptables.

5. CONCLUSIONES

La presente Memoria muestra los resultados de la evaluación del proceso de adsorción de hidrocarburos aromáticos policíclicos presentes en aguas, mediante carbones activados, desde un punto de vista fundamental. Las principales **CONCLUSIONES** que se derivan de este estudio se presentan a continuación:

- Las isothermas de adsorción de naftaleno, fluoreno y acenafteno en los carbones activados estudiados, junto con los perfiles de desorción a temperatura programada de los carbones agotados ponen de manifiesto que la capacidad de retención de estos compuestos se relaciona con su grado de aromaticidad y accesibilidad. Por un lado, las interacciones con el carbón activado son más fuertes en los compuestos con mayor número de electrones π ; por otro lado, el análisis de la porosidad de los carbones agotados muestra que existe un bloqueo importante de la red porosa tras la retención de fluoreno y acenafteno, como consecuencia de su mayor tamaño y la aparición de restricciones para acceder a la red porosa de los adsorbentes.

- La naturaleza de la química superficial de los carbones activados, junto con sus propiedades texturales, juega un papel fundamental en la adsorción de hidrocarburos aromáticos policíclicos de naturaleza no polar. Los resultados obtenidos con una serie de adsorbentes que presentan estructuras porosa similares pero distinta composición química han puesto de manifiesto que la funcionalización del carbón activado afecta negativamente a la capacidad de retención de hidrocarburos aromáticos policíclicos en medio acuoso. Los carbones activados de carácter hidrofóbico son más eficaces en la adsorción de naftaleno en agua.

- El empleo de carbones activados obtenidos a partir de un residuo plástico con grado de activación creciente ha permitido investigar el papel de la porosidad del adsorbente en el proceso de adsorción. En medio acuoso y

utilizando adsorbentes de carácter hidrófobo, la adsorción de hidrocarburos aromáticos policíclicos depende principalmente de la distribución de tamaños de poro del carbón activado, especialmente de la microporosidad; de manera que cuanto mayor es el volumen total de microporos, mayor es la cantidad retenida del contaminante orgánico.

- Por otro lado, los estudios de adsorción llevados a cabo en tamices moleculares de carbono, con tamaños de poro similares a las dimensiones de la molécula de naftaleno, demuestran la accesibilidad del adsorbato a través de la estructura porosa de los adsorbentes; las capacidades de adsorción en el equilibrio son similares en los tamices moleculares investigados, si bien poseen distintas cinéticas de adsorción. La velocidad de retención de naftaleno se ralentiza a medida que el tamaño medio de poro se aproxima a las dimensiones de la molécula de naftaleno. Los resultados sugieren además que la orientación más probable que adoptan las moléculas del hidrocarburo aromático para acceder a los microporos estrechos, es una orientación paralela a las paredes del poro, consiguiendo superar la barrera de entrada y acceder a los poros más energéticos.

- La importancia del carácter hidrofílico/hidrofóbico del carbón activado en la eliminación de compuestos orgánicos no polares ha sido confirmada empleando disolventes de diferente polaridad. Tanto la afinidad del contaminante orgánico por el medio en el que se encuentra disuelto, como el posible efecto competitivo del disolvente por los centros activos de adsorción, y la accesibilidad de los componentes de la disolución a la porosidad del carbón activado, son factores claves para entender el proceso global de adsorción. Así, la capacidad de retención de naftaleno disminuye sensiblemente en comparación con la que se obtiene en medio acuoso, como consecuencia de la mayor afinidad del adsorbato por el medio de reacción.

- El análisis minucioso de los resultados obtenidos ha permitido elucidar el mecanismo más plausible de adsorción de naftaleno. Dicho mecanismo consiste en interacciones π - π , que tienen lugar entre las regiones ricas en electrones π deslocalizados en las capas grafénicas de los carbones activados y la densidad de electrones π de los anillos aromáticos del adsorbato. Las fuerzas de interacción adsorbente-adsorbato son independientes de la naturaleza del carbón activado empleado. Sin embargo, la capacidad de retención disminuye con la incorporación de grupos oxigenados en el carbón activado; los grupos superficiales actúan como aceptores de electrones, retirando densidad electrónica de las capas grafénicas del adsorbente, provocando una disminución de la fuerza impulsora de adsorción y por tanto un descenso en la capacidad de retención.

- A partir de los estudios cinéticos realizados se ha conseguido reunir una visión más completa del proceso de adsorción del hidrocarburo aromático policíclico. Los resultados obtenidos muestran que la adsorción de naftaleno sigue una cinética de pseudo-segundo orden, si bien se trata de un proceso complejo que no puede explicarse a través de un único modelo cinético simple. La velocidad global del proceso está controlada simultáneamente por dos factores: la difusión externa y la difusión intraparticular a través de los poros del carbón activado. En el caso de heptano, la velocidad de adsorción parece estar controlada únicamente por el proceso de difusión interna.

- En presencia de disolventes de distinta polaridad, la constante de velocidad de adsorción depende de la afinidad de la molécula de naftaleno hacia el medio de reacción, observándose una correlación entre la hidrofobicidad del disolvente y la cinética de adsorción de este compuesto aromático. Por otro lado, la existencia de una relación entre el espesor de la película externa y la capacidad de adsorción confirma la reducción de la tasa

de eliminación de naftaleno como consecuencia de su afinidad hacia el medio de reacción.

- La importancia de las interacciones y la afinidad entre el adsorbente y el adsorbato son factores clave para optimizar la capacidad de retención. El empleo de adsorbentes inorgánicos con distinta estructura y porosidad, confirma que la presencia de una estructura porosa desarrollada con elevadas áreas superficiales y tamaños de poro adecuados no es suficiente para garantizar tasas de eliminación de naftaleno aceptables. La ausencia de interacciones favorables entre los adsorbente de naturaleza inorgánica y la estructura aromática de los hidrocarburos aromáticos policíclicos se traduce en bajas capacidades de adsorción de estos compuestos, a pesar de su desarrollo textural.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Alcañiz-Monge, J., Cazorla-Amorós, D., Linares-Solano, A. "Fibras de carbón: Preparación y aplicaciones". Publicaciones de la Universidad de Alicante, 1998.

Al-Ghouti, M.A., Khraisheh, M.A.M., Ahmad, M.N.M., Allen, S. "Adsorption behaviour of methylene blue onto Jordanian diatomite: a kinetic study". *Journal of Hazardous Materials*, 165, 589-598, 2009.

ANEP. Asociación Nacional del Envase de PET. <http://www.anep-pet.com/> 2009

Ania, C.O., Parra, J.B., Pis, J.J. "Oxygen-induced decrease of the equilibrium adsorptive capacities of activated carbons". *Adsorption Science and Technology*, 22, 337-351, 2004.

Ania, C.O., Bandosz, T.J. "Highly mesoporous carbons obtained using a dynamic template method". *Microporous and Mesoporous Materials*, 89, 315-324, 2006.

Ania, C.O., Cabal, B., Pevida, C., Arenillas, A., Parra, J.B., Rubiera, F., Pis, J.J. "Effects of activated carbon properties on the adsorption of naphthalene from aqueous solutions". *Applied Surface Science*, 253, 5741-5746, 2007a.

Ania, C.O., Cabal, B., Pevida, C., Arenillas, A., Parra, J.B., Rubiera, F., Pis, J.J. "Removal of naphthalene from aqueous solution on chemically modified activated carbons". *Water Research*, 41, 333-340, 2007b.

Ania, C.O., Cabal, B., Parra, J.B., Arenillas, A., Arias, B., Pis, J.J. "Naphthalene adsorption on activated carbons using solvents of different polarity". *Adsorption*, 14, 343-355, 2008.

Baerlocher, Ch., Meier, W.M., Olson, D.H. "Atlas of zeolite framework types". Published on behalf of the structure commission of the International Zeolite Association. Elsevier, Nueva York, 2001.

Baker, F.S. "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology". 4ª edición. Vol. 4, John Wiley & Sons, Inc., Nueva York, 1992.

Balbuena, P.B., Gubbins, K.E. "Theoretical interpretation of adsorption behaviour of simple fluids in slit pores". *Langmuir*, 9, 1801-1814, 1993.

Bandosz, T.J. (Ed.). "Activated carbon surfaces in environmental remediation, interface science and technology". Academic Press, Inc Nueva York, 2006.

Bansal, R.C., Donnet, J.B., Stoeckli, F. "Active Carbon". Marcel Dekker Inc, Nueva York, 1988.

Bean, E.L., Campbell, S.J., Anspach, F.R. "Zeta Potential measurements in the control of coagulation chemical doses". *Journal of American Water Works Association*, 56, 214-224, 1964.

Bering, B.P., Serpinskii, V.V. "Theory of adsorption equilibrium, based on thermodynamics of vacancy solutions". *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR Division of Chemical Science*, 23, 2342-2353, 1974.

Biscoe, J., Warren, B.E. "An X-ray study of carbon black". *Journal of Applied Physics*, 13, 364-371, 1942.

Bjorseth, A., Ramdahl, T. "Handbook of polycyclic aromatic hydrocarbons vol. 2: Emissions, sources and recent progress in analytical chemistry". Marcell Dekker, Inc., Nueva York, 1985.

Blumer, M. "Polycyclic aromatic compounds in nature". *Scientific American*, 234, 35-45, 1976.

BNA (Bureau of National Affairs). Water Pollution Control – BNA Policy and Practice Series. The Bureau of National Affairs, Inc. Washington, D.C. 1986.

Boehm, H.P., Hoffman, U., Clauss, A. "Proceedings of the third conference on carbon". Pergamon Press, Nueva York, 241, 1959.

Boehm, H.P. "Chemical identification of surface groups". *Advances in Catalysis*, 16, 179-274, 1966.

Bradley, R.H., Rand, B. "On the physical adsorption of vapors by microporous carbons". *Journal of Colloid and Interface Science*, 169, 168-176, 1995.

Brauner, K., Presinger, A. "Struktur und entstehung des sepioliths". *Tschermaks mineral und petrographische mitteilungen*, 6, 120-140, 1956.

Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E. "Adsorption of gases in multimolecular layers". *Journal of American Chemistry Society*, 60, 309-319, 1938.

Brunauer, S., Deming, L.S., Deming, W.E., Teller, E. "On the theory of the van der Waals adsorption of gases". *Journal of American Chemical Society*, 62, 1723-1732, 1940.

Brunauer, S. "Surface Area Determination", Ed. Everett, D.H., Ottewill, R.H., Butterworths, Londres, 1970.

Burillo, G., Herrera-Franco, P., Vazquez, M., Adem, E. "Compatibilization of recycled and virgin PET with radiation-oxidized HDPE". *Radiation Physics and Chemistry*, 63, 241-244, 2002.

Butler, J.D., Crossley, P. "Reactivity of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on soot particles". *Atmospheric Environment*, 15, 91-94, 1981.

Carrott, P.J.M., Mourão, P.A.M., Carrott, M.M.L.R., Gonçalves, E.M. "Separating surface and solvent effects and the notion of critical adsorption energy in the adsorption of phenolic compounds by activated carbons". *Langmuir*, 21, 11863-11869, 2005.

Chang, C.F., Chang, C.Y., Cheng, K.H., Tsien, W.T., Shien, J.L., Chen, Y.H. "Adsorption of naphthalene on zeolite from aqueous solution". *Journal of Colloid and Interface Science*, 277, 29-34, 2004.

Chien, S.H., Clayton, W.R. "Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption in soils". *Soil Science Society of America Journal*, 44, 265-268, 1980.

Chunlong, Z., Gabriel, Z., Gregory, H., George, L. "Potencial PAH release from contaminated sediment in Galveston Bay-Houston Ship Channel". University of Houston-Clear Lake, Environmental Institute of Houston. Annual Report: 39-41, 2003.

Clar, E. "Polycyclic hydrocarbons", Vol 1. Academic Press Inc, Londres, 1964.

Coughlin, R., Ezra, F.S. "Role of surface acidity in the adsorption of organic pollutants on the surface of carbon". *Environmental Science and Technology* 2, 291-297, 1968.

CRC Handbook of Chemistry and Physics. CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida, 1980.

Crickmore, P.J., Wojciechowski, B.W. "Kinetics of adsorption on energetically heterogeneous surfaces". *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I*, 73, 1216-1223, 1977.

Dastgheib, S.A., Karanfil, T. "Adsorption of oxygen by heat-treated granular and fibrous activated carbon". *Journal of Colloid and Interface Science*, 274, 1-8, 2004.

de la Puente, G., Menéndez, J.A. "On the distribution of oxygen-containing surface groups in carbons and their influence on the preparation of carbon-supported molybdenum catalysts". *Solid State Ionics* 112, 103-111, 1998.

Derbyshire, F., Jagtoyen, M., Andrews, R. Rao, A. Martín-Gullón, I., Grulke, E. "Chemistry and Physics of Carbons". Editado por Radovic, L.R. Marcel Dekker, Nueva York, 27, 1-66, 2001.

Directiva 2000/60/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de octubre de 2000.

Do, D.D. "Adsorption analysis: Equilibria and kinetics". Imperial College Press, 1998.

Donnet, J.B., Bansal R.C. "Carbon Fibres". Marcel Dekker, Nueva York, 1990.

Dubinin, M.M., "Investigation of the porous structure of solids by sorption methods. 5. The application of various methods in studies of the structure of intermediate and macropores of activated carbon". *Zhurnal Fizicheskoi. Khimii*, 34, 2019-2029, 1960.

Dubinin, M.M. "Physical adsorption of gases and vapors in micropores". *Progress in Surface and Membrane Science*, 9, 1, 1975.

Dubinin, M.M. "Characterization of porous solids". Editado por Gregg, S.J., Sing, K.S.W. y Stoeckli, H.F. Society of Chemical Industry, Londres, 1979.

Ehrlich G.G., Goerlitz, D.F., Godsy, E.M, Hult, M.F.. "Degradation of phenolic contaminants in ground water by anaerobic bacteria: St. Louis Park, Minnesota". *Ground Water*, 20, 703-710, 1982.

El-Khaiary, M.I. "Kinetics and mechanism of adsorption of methylene blue from aqueous solution by nitric-acid treated water-hyacinth". *Journal of Hazardous Materials*, 147, 28-36, 2007.

Emmett, P.H. "Adsorption and pore-size measurements on charcoals and whetlerites". *Chemical Reviews*, 43, 69-148, 1948.

EPA, "Ambient water quality criteria document for polynuclear aromatic hydrocarbons". Cincinnati, OH: U.S. Environmental Protection Agency, Office of Health and Environmental Assessment, Environmental Criteria and Assessment Office. EPA 440/5-8-069, 1980.

EPER-España: <http://www.eper-es.es/>, 2009.

EPER-Europa: <http://www.eper.ec.europa.eu/>, 2009.

European Council of Chemical manufactures federation/CEFIC, Brussels 7. "Test methods for activated carbon". 1986.

Evans, R. "Nature of the liquid-vapor interface and other topics in the statistical-mechanics of nonuniform, classical fluids". *Advances in Physics*, 28, 143-200, 1979.

Evans, R., Tarazona, P. "Theory of condensation in narrow capillaries". *Physical Review Letters*, 52, 557-560, 1984.

Everett D.H. "Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units". *Pure Applied Chemistry*, 31, 579-638, 1972

Fanning, P.E., Vannice, M.A. "A DRIFTS study of the formation of surface groups on carbon by oxidation". *Carbon*, 31, 721-730, 1993.

Fernández, P., Vilanova, R.M., Grimalt, J.O. "Sediment fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons in European high altitude mountain lakes". *Enviroment Science Technology*, 33, 3716-3722, 1999.

Ferreira M.M.C. "Polycyclic aromatic hydrocarbons: a QSPR study". *Chemosphere*, 44, 125-146, 2001.

Figueiredo, J.L., Pereira, M.F.R., Freitas, M.M.A., Órfao, J.J.M. "Modification of the surface chemistry of activated carbons". *Carbon*, 37, 1379-1389, 1999.

Fitzer, E., Mueller, K., Schaefer, W. "The chemistry of the pyrolytic conversion of organic compounds to carbon". Editado por Walker Jr., P.L., *Chemistry and Physics of Carbon* vol. 7, Dekker, Nueva York, p. 237-383, 1971.

Frackowiak, E., Béguin, F. "Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors". *Carbon*, 39, 937-950, 2001.

Freundlich, H. "New conception in colloidal chemistry, colloid and capillary chemistry". Methuen, Londres, 1926.

Fuertes, A.B. "Synthesis of ordered nanoporous carbons of tunable mesopore size by templating SBA-15 silica materials". *Microporous and Mesoporous Materials*, 67, 273-281, 2004.

Gandhi, D.L., Sharma, S.K., Kumar, A., Puri, B.R. "Adsorption isotherms of bromine vapors on microcrystalline carbons at ordinary temperatures". *Indian Journal of Chemistry*, 13, 1317-1320, 1975.

Gardner, B., Hewitt, C.N., Jones, K.C. "PAHs in air adjacent to two inland water bodies". *Environmental Science and Technology*, 29, 2405-2413, 1995.

Garrido, J., Linares-Solano, A., Martín-Martínez, J.M., Molina-Sabio, M., Rodríguez-Reinoso, F., Torregrosa, R. "Use of N₂ vs CO₂ in the characterization of activated carbons". *Langmuir*, 3, 76-81, 1987.

Giles, C.H., Macewan, T.H., Nakhwa, S.N., Smith, D. "Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solutions adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids". *Journal of the Chemical Society*, 3973-3993, 1960.

Gregg, S.J., Sing, K.S.W. "Adsorption, surface and porosity". 2ª edición. Academia Press Inc., Orlando, 1982.

Groszek, A.J. "Graphitic and polar surface sites in carbonaceous solids". *Carbon*, 25, 717-722, 1987.

Gubbins, K.E. Preprints of the Topical Conference on Separation Science and Technologies, Part II, Section 6: "New Development in Adsorption Process Design and Simulations", AIChE Annual Meeting, Los Angeles, California, November, 1997.

Guillot, A., Stoeckli, F. "Reference isotherm for high pressure adsorption of CO₂ by carbons at 273 K". *Carbon*, 39, 2059-2064, 2001.

Harkins, W.D., Boyd, G.E. "The binding energy between a crystalline solid and a liquid: The energy of adhesion and emersion". *Journal of American Chemical Society*, 64, 1195-1204, 1942.

Haydar, S., Moreno-Castilla, C., Ferro-García, M.A., Carrasco-Marín, F., Rivera-Utrilla, J., Perrard, A., Joly, J.P. "Regularities in temperature-programmed desorption spectra of CO₂ and CO from activated carbons". *Carbon*, 38, 1297-1308, 2000.

Hill, J.O. "For better thermal analysis and calorimetry". 3ª edición. Editado por Hill, J.O. International Confederation for Thermal Analysis, Bundoora, Australia, 1991.

Hines, D., Bagreev, A., Bandosz, T.J. "Surface properties of porous carbon obtained from polystyrene sulfonic acid-based organic salts". *Langmuir*, 20, 3388-97, 2004.

Hites, R.A., LaFlame, R.E., Farrington, J.W. "Sedimentary polycyclic aromatic hydrocarbons: the historical record". *Science*, 198, 829-831, 1977.

Hucknall, D.J. "Coke and carbon formation" Chemistry of hydrocarbon combustion. Chapman and Hall, Londres, 1985.

Inagaki, M., Okada, Y., Miura, K., Konno, H. "Preparation of carbon-coated transition metal particles from mixtures of metal oxide and polyvinylchloride". *Carbon*, 37, 329-334, 1999.

Irwin, H. "Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase". Ann Arbor Science, Michigan, 1981.

Ishitani, A. "Application of X-ray photoelectron spectroscopy to surface analysis of carbon fiber". *Carbon*, 19, 269-275, 1981.

IUPAC. "Manual of Symbols and Terminology, Appendix 2, Part I, Colloid and surface chemistry". *Pure and Applied Chemistry*, 31, 578-638, 1972.

IUPAC. "Compendium of chemical terminology: the gold book", segunda edición, recopilado por McNaught, A.D. y Wilkinson, A. Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1997.

IUPAC-NIST, solubility data series.

<http://srdata.nist.gov/solubility/index.aspx>, 2009.

Jaroniec, M., Derylo, A. "Theory of single-solute and B-solute adsorption from dilute aqueous solution on activated carbon". *Studies in Environmental Sciences*, Vol. 19. "Physicochemical methods for water and wastewater treatment". Editado por Paulowski, L. Elsevier, Amsterdam, 361-368, 1982.

Johnson, M.D., Keinath, T.M. II, Weber Jr, W.J. "A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. Characterization and modelling of phenanthrene desorption rates". *Environmental Science and Technology*, 35, 1688-1695, 2001.

Kaburagi, H., Hatori, A., Yoshida, Y., Nishiyama, M., Inagaki, M. "Carbon films containing transition metal particles of nano and submicron sizes". *Synthetic Metals*, 125, 171-182, 2001.

Kaneko, Y., Ohbu, K., Uekawa, N., Fujie, K., Kaneko, K. "Evaluation of low concentrated hydrophilic sites on microporous carbon surfaces with an X-ray Photoelectron Spectroscopy Ratio Method". *Langmuir*, 11, 708-710, 1995.

Kelemen, S.R., Freund, H. "XPS characterization of glassy-carbon surfaces oxidized by O₂, CO₂ and HNO₃". *Energy and Fuels*, 2, 111-118, 1988.

Kipling, J.J., Sherwood, J.N., Shooter, P.V., Thompson, N.R., Young, R.N. "The helium densities of some polymer carbons". *Carbon*, 4, 5-11, 1966.

Koumanova, B., Peeva, P., Allen, S.J. "Variation of intraparticle diffusion parameter during adsorption of p-chlorophenol onto activated carbon made from apricot stones". *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 78, 582-587, 2003.

Kozlowski, C., Sherwood, P.M.A. "X-ray photoelectron spectroscopic studies of carbon fiber surfaces VIII-A comparison of type I and type II fibers and their interaction with thin resin films". *Carbon*, 25, 751-760, 1987.

Kyotani, T. "Control of pore structure in carbon". *Carbon*, 38, 269-286, 2000.

- Lagergren, S. "Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe". *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar*, 24, 1-39, 1898.
- Langmuir, I. "The adsorption of gases on plane surfaces of glass silica and mica". *Journal of American Chemistry Society*, 40, 1361-1403, 1918.
- Lastoskie, C., Gubbins, K.E., Quirke, N. "Pore size distribution analysis of microporous carbons: a density functional theory approach". *Journal of Physical Chemistry*, 97, 4786-4796, 1993.
- Lastoskie, C., Quirke, N., Gubbins, K.E., Rudziński, W., Steele, W.A., Zgrablich, G. "Equilibria and Dynamics of Gas Adsorption on Heterogeneous Solid Surfaces". Editado por Rudziński, W, Steele, W.A, Zgrablich, G. Elsevier, Amsterdam, 1997.
- László, K., Szücs, A. "Surface characterization of polyethyleneterephthalate (PET) based activated carbon and the effect of pH on its adsorption capacity from aqueous phenol and 2,3,4 trichlorophenol solutions". *Carbon*, 39, 1945-1953, 2001.
- Law, R.J., Biscaya, J.L. "Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH): problems and progress, in sampling, analysis and interpretation". *Marine Pollution Bulletin*, 29, 235-241, 1994.
- Leng, C.C., Pinto, N.G. "Effects of surface properties of activated carbons on adsorption behaviour of selected aromatics". *Carbon*, 35, 1375-1385, 1997.
- León y León, C.A., Radovic, L.R. "Chemistry and physics of carbon". Editado por Thrower, P.A. Marcel Dekker, Nueva York, 24, 213-310, 1994.
- Lizzio, A.A., Jiang, H., Radovic, L.R. "On the kinetics of carbon (char) gasification: Reconciling models with experiments". *Carbon*, 28, 7-19, 1990.
- Low, M.J.D. "Kinetics of chemisorption of gases on solids". *Chemical Reviews*, 60, 267-312, 1960.
- Lundelius, E.F. "Adsorption and solubility". *Kolloid Zeitschrift*, 26, 145-151, 1920.

Ma, Z., Kyotani, T., Liu, Z., Teresaki, O., Tomita, A. "Very high surface area microporous carbon with a three-dimensional nano-array structure: synthesis and its molecular structure". *Chemical Materials*, 13, 4413-4415, 2001.

Macias-Zamora, J.V. "Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in recent marine sediments of the coast of Baja California". *Environmental Pollution*, 2, 45-53, 1996.

Mahajan O.P. "CO₂ surface area of coals: the 25-year paradox". *Carbon*, 29, 735-742, 1991.

Marczewski, A.W., Derylo-Marczewska, A., Jaroniec, M. "Correlations of heterogeneity parameters for single-solute and multisolute adsorption from dilute solutions". *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I*, 84, 2951-2957, 1988.

March, H., Foord, A.D., Mattson, J.S., Thomas, J.M., Evans, E.L. "Surface oxygen complexes on carbons from atomic oxygen: An infrared (IRS), high-energy photoelectron spectroscopic (XPS) and thermal stability study". *Journal of Colloid and Interface Science*, 49, 368-382, 1974.

Marsh, H., Rodríguez-Reinoso, F. "Activated carbon". Elsevier, Oxford, 2006.

Martín-Martínez, J.M. "Adsorción física de gases y vapores por carbones". Ed. Universidad de Alicante, 1988.

Mattson, J., Mark, H., Malbin, M., Walter, J., Weber, J.R., Crittenden, J.C. "Surface chemistry of active carbon: specific adsorption of phenols". *Journal of Colloid and Interface Science*, 31, 116-130, 1969.

Medley, J.A., Andrews, M.W. "The effect of a surface barrier on uptake rates of dye into wool fibers". *Textile Research Journal*, 29, 398-403, 1959.

Molina-Sabio, M., Salinas-Martínez, C., Rodríguez-Reinoso, F., Puente-Ruiz, C., Linares-Solano, A. "A comparison of different tests to evaluate the apparent surface area of activated carbons". *Carbon*, 23, 91-96, 1985.

Montes-Morán, M.A., Suarez, D., Menéndez, J.A., Fuente, E. "On the nature of basic sites on carbon surface: An overview". *Carbon*, 42, 1219-1225, 2004.

Montgomery, J.R. "Water Treatment: Principles and Design". John Wiley & Sons, Inc. Nueva York, 1985.

Morawski, A.W., Ueda, M., Inagaki, M. "Preparation of transition metal-carbon material from polyacrylonitrile incorporated with inorganic salts". *Journal of Materials Science*, 32, 789-795, 1997.

Moreno-Castilla, C., López-Ramón, M.V., Carrasco-Marín, F. "Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation". *Carbon*, 38, 1995-2001, 2000.

Moreno-Castilla, C. "Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials". *Carbon*, 42, 83-94, 2004.

Moulder, J.F., Stickle, W.F., Sobol, P.E., Bomben, K.D. "Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy". Perkin-Elmer, Eden Priory, 1992.

Müller, E.A., Gubbins, K.E. "Molecular simulation study of hydrophilic and hydrophobic behavior of activated carbon surfaces". *Carbon*, 36, 1431-1438, 1998.

Nadal, M., Schuhmacher, M., Domingo, J.L. "Levels of PAHs in soil and vegetation samples from Tarragona Country, Spain". *Environmental Pollution*, 132, 1-11, 2004.

Neff, J.M. "Polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment-sources, fates and biological effects". Applied Science Publishers, Ltd. Londres, 1979.

Noh, J.S., Schwarz, J.A. "Estimation of the point of zero charge of simple oxides by mass titration". *Journal of Colloid Interface Science*, 130, 157-164, 1989.

Norit, información comercial, www.norit.com, 2006.

- NRC (National Research Council) "Oil in the sea: inputs, fates, and effects". National Academy Press, Washington, DC., 1985.
- Olivier, J. "Improving the models used for calculating the size distribution of micropore volume of activated carbons from adsorption data". *Carbon*, 36, 1469-1472, 1998.
- Ostrejko, R. V. Patentes Británicas 14224, 1900.
- Otake, Y., Jenkins, R.G. "Characterization of oxygen-containing surface complexes created on a microporous carbon by air and nitric-acid treatment". *Carbon*, 31, 109-121, 1993.
- Page, D.S., Boehm, P.D., Douglas, G.S., Bence, A.E., Burns, W.A., Mankiewicz, P.J. "Pyrogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments record past human activity: a case study in Prince William Sound, Alaska". *Marine Pollution Bulletin*, 38, 247-260, 1999.
- Papirer, E., Li, S., Donet, J.B. "Contribution to the study of basic surface groups on carbons". *Carbon*, 25, 243-247, 1987.
- Parra, J.B., de Sousa, José C., Pis, J.J., Pajares, J.A., Bansal, Roop C. "Effect of gasification on the porous characteristics of activated carbons from a semianthracite". *Carbon*, 33, 801-807, 1995a.
- Parra, J.B., de Sousa, J.C., Bansal, Roop C., Pis, J.J., Pajares, J.A. "Characterization of activated carbons by BET equation, an alternative approach". *Adsorption Science Technology*, 12, 51-66, 1995b.
- Parra, J.B., Pis, J.J., de Sousa, J.C., Pajares, J.A., Bansal, R.C. "Effect of coal preoxidation on the development of microporosity in activated carbons". *Carbon*, 34, 783-787, 1996.
- Parra, J.B., Ania, C.O., Arenillas, A., Pis, J.J. "Textural characterisation of activated carbons obtained from poly(ethylene terephthalate) by carbon dioxide activation". *Studies in Surface Science and Catalysis*, 144, 537-544, 2002.

Parra, J.B., Ania, C.O., Arenillas, A., Rubiera, F., Palacios, J.M., Pis, J.J. "Textural development and hydrogen adsorption of carbon materials from PET waste". *Journal of Alloys and Compounds*, 379, 280-289, 2004a

Parra, J.B., Ania, C.O., Arenillas, A., Rubiera, F., Pis, J.J. "High value carbon materials from PET recycling". *Applied Surface Science*, 238, 304-308, 2004b.

Parra, J.B., Ania, C.O., Arenillas, A., Rubiera, F., Palacios, J.M., Pis, J.J. "Obtención de materiales carbonosos a partir del reciclado de PET". *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 43, 547-549, 2004c.

Parra, J.B., Ania, C.O., Arenillas, A., Rubiera, F., Pis, J.J., Palacios, J.M. "Characterization of activated carbons obtained by pyrolysis and CO₂ activation of polyethyleneterephthalate wastes". *Adsorption Science Technology*, 24, 439-450, 2007.

Peebles, L.H. "Carbon fibers, formation structure and properties". CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, 1995.

Peterson, B.K., Walton, J.P.R.B., Gubbins, K.E. "Fluid behaviour in narrow pores". *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions II*, 82, 1789-1800, 1986.

Pis, J.J., Mahamud, M., Pajares, J.A., Parra, J.B., Bansal, R.C. "Preparation of active carbons from coal. Part III. Activation of char". *Fuel Processing Technology*, 57, 149-161, 1998.

Pluta, M., Bartczak, Z., Pawlak, A., Galeski, A., Pracella, M. "Phase structure and viscoelastic properties of compatibilized blends of PET and HDPE recyclates". *Journal of Applied Polymer Science*, 82, 1423-1436, 2001.

Portella, G., Poater, J., Solà, M. "Assessment of Clar's aromatic π -sextet rule by means of PDI, NICS and HOMA indicators of local aromaticity". *Journal of Physical Organic Chemistry*, 18, 785-791, 2005.

Pracella, M., Pazzagli, F., Galeski, A. "Reactive compatibilization and properties of recycled poly(ethyleneterephthalate)/polyethylene blends". *Polymer Bulletin*, 48, 67-74, 2002.

Puri, B.R., Jain, C.M., Hazra, R.S. "Formation and properties of carbon-sulfur surface complexes. II. Stability of carbon-sulfur complexes formed on charcoal". *Journal of Indian Chemistry Society*, 43, 554-557, 1966.

Puri, B.R., Bansal, R.C. "Studies information + properties of carbon-halogen surface complexes. 6. Effect of carbon-chlorine complex on physicochemical properties of charcoal". *Indian Journal of Chemistry*, 5, 556, 1967.

Puri, B.R. "Surface Complexes on Carbon", en *Chemistry and Physics of Carbon*. Editado por Walker, Philip L. Marcel Dekker Inc., Nueva York, 191-288, 1970.

Puri, B.R., Hazra, R.S. "Carbon-sulphur surface complexes on charcoal". *Carbon*, 9, 123-134, 1971.

Radovic, L.R., Silva, I.F., Ume, J.I., Menéndez, J.A., León y León, C.A., Scaroni, A.W. "An experimental and theoretical study of the adsorption of aromatics possessing electron-withdrawing and electron-donating functional groups by chemically modified activated carbons". *Carbon*, 35, 1339-1348, 1997.

Radovic L.R., Reinoso F. "Carbon materials in catalysis", en *Chemistry and Physics of Carbon*. Editado por Thrower, P.A. Marcel Dekker Inc., Nueva York, 25, 243-358, 1997.

Radovic, L.R., Moreno-Castilla, C., Rivera-Utrilla, J. "Carbon Materials as adsorbents in aqueous solutions", en *Chemistry and Physics of Carbon*. Editado por Radovic, L.R. Marcel Dekker Inc., Nueva York, 27, 227-405, 2001.

Real Decreto 349/2003, de 21 de marzo de 2003, BOE 82 de 5/04/2003.

Real Decreto 508/2007, de 20 de abril de 2007. BOE 96 de 21/04/2007

Reid, R.C., Prausnitz, J.M., Poling, B.E. "The properties of gases and liquids". McGraw-Hill, Nueva York, 1986.

Riser-Roberts, E. "Remediation of petroleum contaminated soils", Lewis Publisher, Boca Raton, Florida, 1998.

Rivera-Utrilla, J., Ferro-García, M.A., Mata-Arjona, A., Gonzalez-Gómez, C. "Studies on the adsorption of caesium, thallium, strontium, and cobalt radionuclides on activated carbons from aqueous solutions". *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 34, 243-250, 1984.

Rodríguez-Reinoso, F., Linares-Solano, A., Martín-Martínez, J.M., López-González, J.D. "The controlled reaction of active carbons with air at 350 °C II: Evolution of microporosity". *Carbon*, 22, 123-130, 1984.

Rodríguez-Reinoso, F. "Activated carbon and adsorption. Encyclopaedia of materials: science and technology", Elsevier Science Ltd., Nueva York, 22-35, 2001.

Rong, H., Ryu, Z., Zhong, J., International. Conference on Carbon'02, Paper PI 94 D 107, Pekín, 2002.

Roskill. "The economics of activated carbon". Roskill Information Services Ltd, Londres, 1990.

Rouquerol J., Avnir, D., Fairbridge, C.W., Everett, D.H., Haynes, J.H., Pernicone, N., Ramsay, J.D.F., Sing, K.S.W., Unger, K.K. "Recommendations for the characterization of porous solids". *Pure and Applied Chemistry*, 66, 1739-1758, 1994.

Rouquerol F., Rouquerol J., Sing K. "Adsorption by powders & porous solids. Principles, methodology and applications". Academic Press, Londres, 1999.

Ruiz, B. "Preparación de carbones activos a partir de carbones de alto rango". Tesis doctoral, Universidad de Oviedo, 2003.

Ruthven, D.M. "Principles of adsorption and adsorption processes". John Wiley, Nueva York, 1984.

Ruvolo-Filho, A., de Fátima Barros, A. "Correlation between thermal properties and conformational changes in poly(ethyleneterephthalate)/poly(etherimide) blends". *Polymer Degradation and Stability*, 73, 467-470, 2001.

Sander, L.C., Wise, S.A. "Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Structure Index". NIST Special Publication 922, 1997.

Savova, D., Apak, E., Ekinici, E., Yardim, F., Petrov, N., Budinova, T., Razvigorova, M., Minkova, V. "Biomass conversion to carbon adsorbents and gas". *Biomass Bioenergy*, 21, 133-142, 2001.

Seredych, M., Gierak, A. "Influence of water on adsorption of organic compounds from its aqueous solutions on surface of synthetic active carbons". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 245, 61-67, 2004.

Seredych, M.M., Gun'ko, V. M., Gierak, A. "Structural and energetic heterogeneities and adsorptive properties of synthetic carbon adsorbents". *Applied Surface Science*, 242, 154-161, 2005.

Sing, K.S.W., Everett, D.H., Haul, R.A.W., Moscou, L., Pierotti, R.S., Rouquerol, J., Siemieniowska, T. "Reporting Physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity". *Pure and Applied Chemistry*, 57, 603, 1985.

Sinha, R.K., Walker, P.L. "Removal of mercury by sulfurized carbons". *Carbon*, 10, 754-756, 1972.

Sips, J.R. "On the structure of a catalyst surface". *Journal of Chemical Physics*, 16, 490-495, 1948.

Sips, J.R. "On the structure of a catalyst surface.2". *Journal of Chemical Physics*, 18, 1024-1026, 1950.

Snežana, B., Biljana, M., Dončo, B., Biljana, A., Vasa, B., Lepa, S. "Adsorption properties and porous structure of sulphuric acid treated

bentonites determined by the adsorption isotherms of benzene vapor". *Journal of Serbian Chemistry Society*, 70, 33-40, 2005.

Solomonov, B.N., Sedov, I.A. "The hydrophobic effect Gibbs energy". *Journal of Molecular Liquids*, 139, 89-97, 2008.

Song, C., Kirby, S. "Shape-selective alkylation of naphthalene with isopropanol over mordenite catalysts". *Microporous Materials*, 2, 467-476, 1994.

Stoeckli, H.F., Ballerini, L. "Evolution of microporosity during activation of carbon". *Fuel*, 70, 557-559, 1991.

Stoeckli, F., Centeno, T.A., Donnet, J.B., Pusset, N., Papirer, E. "Characterization of industrial activated carbons by adsorption and immersion techniques and by STM". *Fuel*, 74, 1582-1588, 1995.

Suess, M.J. "The environmental load and cycle of polycyclic aromatic hydrocarbons". *Science of the Total Environment*, 6, 239-250, 1976.

Takahagi, T., Ishitani, A. "XPS studies by use of the digital difference spectrum technique of functional groups on the surface of carbon fiber". *Carbon*, 22, 43-46, 1984.

Tarazona, P., Marconi, U.M.B., Evans, R. "Phase-equilibria of fluid interfaces and confined fluids-nonlocal versus local density functionals". *Molecular Physics*, 60, 573-595, 1987.

Terzyk, A.P. "The influence of activated carbon surface chemical composition on the adsorption of acetaminophen (paracetamol) in vitro. Part II. TG, FTIR, and XPS analysis of carbons and the temperature dependence of adsorption kinetics at the neutral pH". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 177, 23-45, 2001.

US-EPA: <http://www.epa.gov/waterscience/methods/pollutants.htm>, 2008.

Valderrama, C., Cortina, J.L., Farran, A., Gamisans, X., Lao, C. "Kinetics of sorption of polyaromatic hydrocarbons onto granular activated carbon and

Macronet hyper-cross-linked polymers (MN200)", *Journal of Colloid and Interface Science*, 310, 35-46, 2007a.

Valderrama, C., Gamisans, X., de las Heras, X., Farrán, A., Cortina, J.L. "Kinetic of polycyclic aromatic hydrocarbons removal using hyper-cross-linked polymeric sorbents Macronet Hypersol MN200". *Reactive Functional Polymers*, 67, 1515-1529, 2007b.

Valderrama, C., Gamisans, X., de las Heras, X., Farrán, A., Cortina, J.L. "Sorption kinetics of polycyclic aromatic hydrocarbons removal using granular activated carbon: Intraparticle diffusion coefficients". *Journal of Hazardous Materials*, 157, 386-396, 2008.

Vinod, V.P., Anirudhan, T.S. "Adsorption behaviour of basic dyes on the humic acid immobilized pillared clay". *Water Air and Soil Pollution*, 150, 193-217, 2003.

von Kienle, H. "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry". 5th ed., Vol. A5, VCH Publishers, Nueva York, 1986.

Walker P.L., Verma, Jr.S.K., Rivera-Utrilla, J., Davis, A. "Densities, porosities and surface area of coal macerals as measured by their interaction with gases, vapours and liquids". *Fuel*, 67, 1615-1623, 1988.

Weber, W.J., Morris, J.C. "Kinetics of adsorption on carbon from solution". *Journal of Sanitary Engineering Division of American Society of Civil Engineers*, 89, 31-60, 1963.

Webster, C.E., Drago, R.S., Zerner, M.C. "Molecular dimensions for adsorptives". *Journal of the American Chemical Society*, 120, 5509-5516, 1998.

West, W., Carroll, B.H., Whitcomb D.H. "The adsorption of sensitizing dyes in photographic emulsions". *Journal of Physical Chemistry*, 56, 1054-1067, 1952.

Wigmans, T. "Industrial aspects of production and use of activated carbons". *Carbon*, 27, 13-22, 1989.

Wilson, J.T., McNabb, J.F., Cochran, J.W. "Influence of microbial adaptation on the fate of organic pollutants in ground water. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 4, 721-726, 1985.

Wu, Y., Zhang, J., Mi, T-Z, Li B. "Occurrence of n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in the core sediments of the Yellow Sea". *Marine Chemistry*, 76, 1-15, 2001.

Xie, Y., Sherwood, P.M.A. "X-ray photoelectron-spectroscopic studies of carbon fiber surfaces. Part IX: The effect of microwave plasma treatment on carbon fiber surfaces". *Applied Spectroscopy*, 43, 1153-1158, 1989.

Xie, Y., Sherwood, P.M.A. "X-ray photoelectron-spectroscopic studies of carbon fiber surfaces. Part XII: The effect of microwave plasma treatment on pitch-based carbon fiber surfaces". *Applied Spectroscopy*, 44, 797-803, 1990.

Yoon, S.B., Chai, G.S., Kang, S.K., Yu, J.S., Gierszal, K.P., Jaroniec, M. "Graphitized pitch-based carbons with ordered nanopores synthesized by using colloidal crystals as templates". *Journal of American Chemical Society*, 127, 4188-4189, 2005.

Zalac, S., Kallay Ni. "Application of mass titration to the point of zero charge determination". *Journal of Colloid Interface Science*, 149, 233-240, 1992.

Zielke, U., Huttinger, K.J., Hoffman, W.P. "Surface-oxidized carbon fibers: I. Surface structure and chemistry". *Carbon*, 34, 983-998, 1996.

ANEXO I

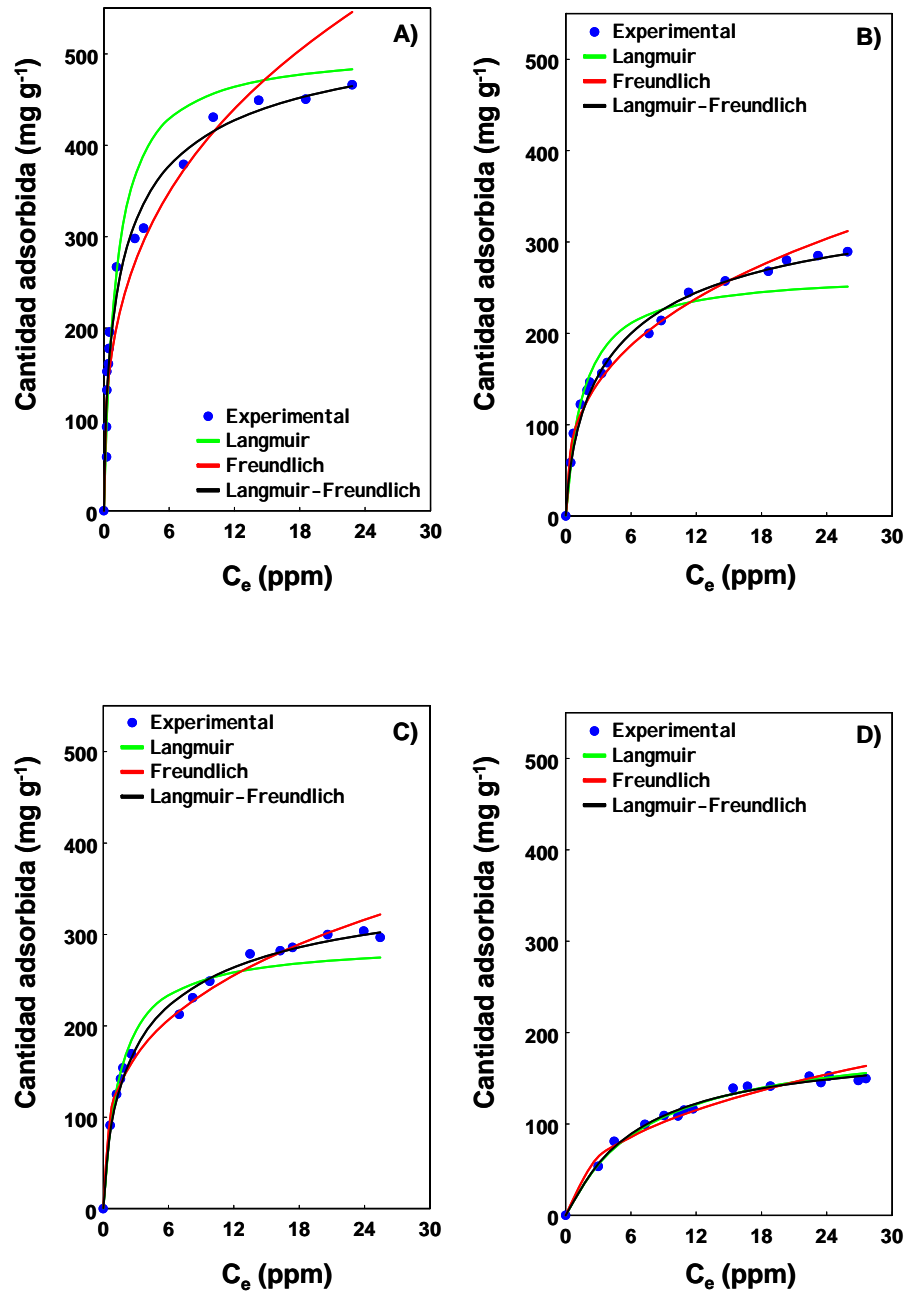


Figura A.I.1. Isotermas experimentales de adsorción de naftaleno en los carbones: A) Q, B) QS, C) QN20, y D) QN60, y los ajustes realizados a varios modelos teóricos.

Tabla A.I.1. *Parámetros texturales obtenidos a partir de las isotermas de adsorción de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ en los carbones activados después de la adsorción de naftaleno (sat)*

	S_{BET}	V_{TOTAL}	$V_{\text{MICROPOROS}}^*$	$V_{\text{MESOPOROS}}^*$
	$[\text{m}^2\text{g}^{-1}]$	$[\text{cm}^3\text{g}^{-1}]$	$[\text{cm}^3\text{g}^{-1}]$	$[\text{cm}^3\text{g}^{-1}]$
Q sat	1156	0,646	0,330	0,143
QN20 sat	1003	0,532	0,299	0,082
QN60 sat	843	0,447	0,242	0,091
QS sat	1048	0,559	0,327	0,094
NC sat	1144	0,747	0,296	0,352
NC450 sat	1165	0,735	0,302	0,326
NC850 sat	572	0,386	0,142	0,194

*Obtenidos tras aplicar el método DFT a las isotermas de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$

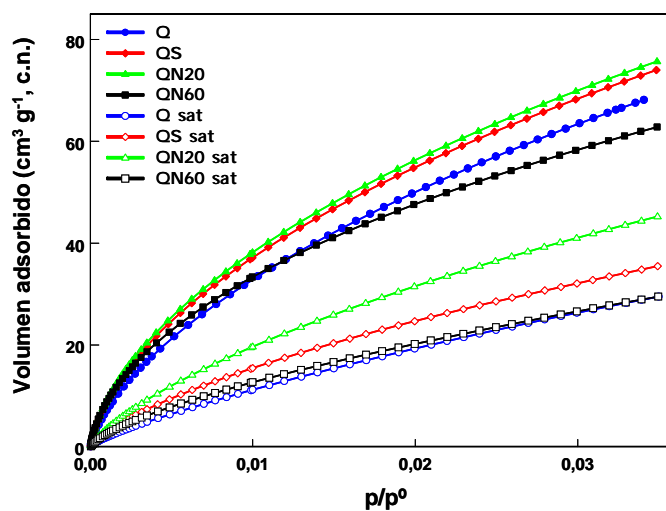


Figura A.I.2. *Isotermas de adsorción de CO_2 a $0\text{ }^\circ\text{C}$ de los carbones activados de la serie Q, antes y después (sat) de la adsorción de naftaleno.*

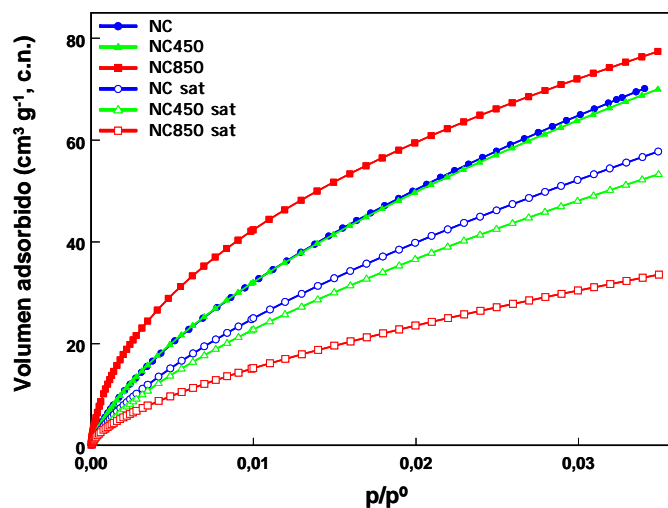


Figura A.I.3. *Isotermas de adsorción de CO₂ a 0 °C de los carbones activados de la serie NC, antes y después (sat) de la adsorción de naftaleno.*

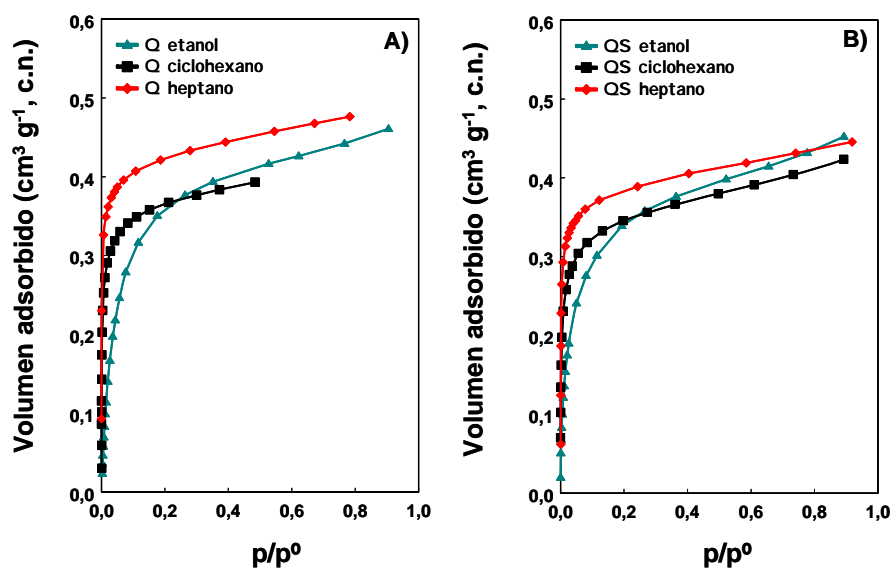


Figura A.I.4. *Isotermas de adsorción de etanol, ciclohexano y heptano, empleando como adsorbentes: A) Q y B) QS, en escala lineal.*

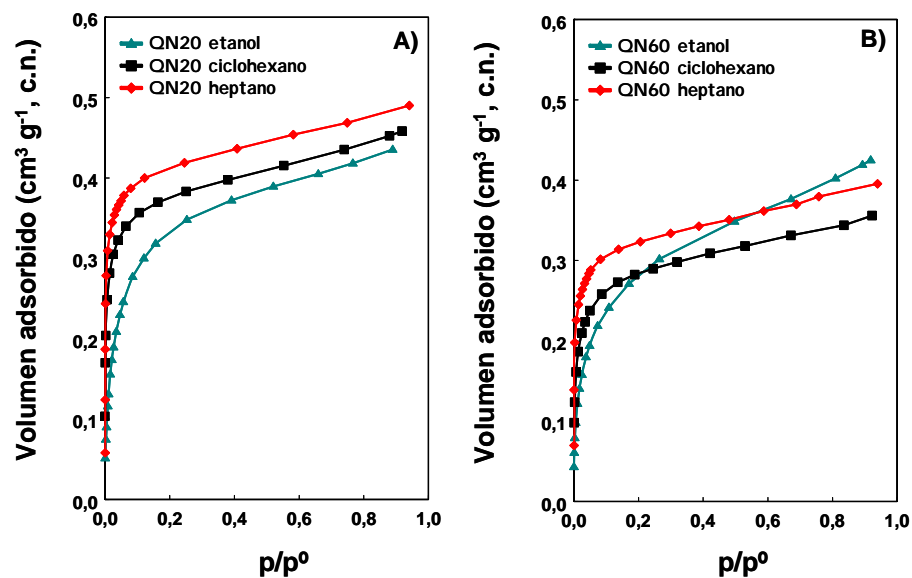


Figura A.I.5. Isotermas de adsorción de etanol, ciclohexano y heptano, empleando como adsorbentes: A) QN20 y B) QN60, en escala lineal.

ANEXO II

Tabla A.II.1. *Parámetros texturales de la serie PET obtenidos aplicando el método DR a las isothermas de adsorción de CO₂*

	$S_{DR} \text{ (m}^2 \text{ g}^{-1}\text{)}$	$W_o \text{ (cm}^3 \text{ g}^{-1}\text{)}$	$E_o \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$	$L \text{ (nm)}$
P5	707	0,270	27,1	0,69
P20	852	0,326	25,9	0,74
P39	947	0,362	25,5	0,77
P50	981	0,375	24,8	0,81

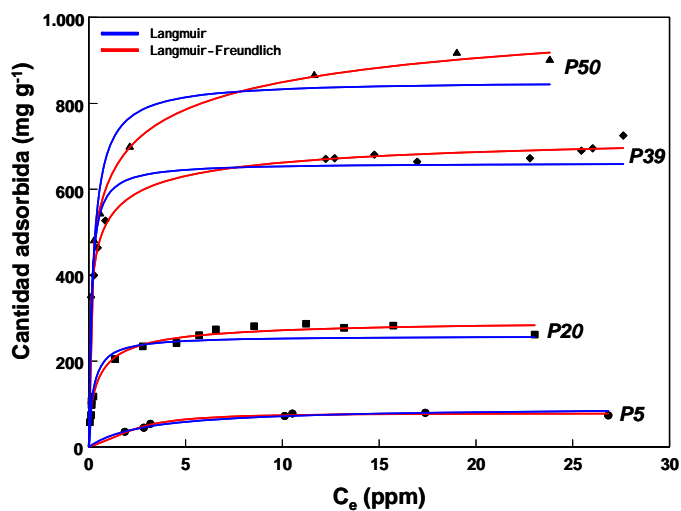


Figura A.II.1. *Comparación de las isothermas experimentales de adsorción de naftaleno de la serie PET, ajustadas al modelo de Langmuir (líneas sólidas azules) y al modelo Langmuir-Freundlich (líneas sólidas rojas).*

Tabla A.II.2. *Propiedades físicas de los disolventes empleados [REID, 1986], solubilidad de naftaleno [IUPAC-NIST, 2009] y energía libre de Gibbs de disolución de naftaleno en los diferentes disolventes [SOLOMONOV, 2008]*

	Heptano	Ciclohexano	Etanol	Agua
d_{min} [WEBSTER, 1998] (nm)	0,43	0,48	0,45	0,28
Constante dieléctrica (ε)	1,9	2	2	78,5
Volumen molar (cm³ mol⁻¹)	146,6	108,1	58,4	18,0
K_{ow}	31623	2200	0,48	-
ΔG sol (kJ mol⁻¹)	5,06	4,72	8,53	30,69
Solubilidad naftaleno (fracción molar)	0,130	0,149	0,032	4,2x10 ⁻⁶
Densidad (g cm⁻³)	0,680	0,774	0,784	1,000

PUBLICACIONES

PUBLICACIONES EN REVISTAS CIENTÍFICAS A PARTIR DEL TRABAJO REALIZADO EN ESTA TESIS DOCTORAL

- Ania, C.O., Cabal, B., Pevida, C., Arenillas, A., Parra, J.B., Rubiera, F., Pis, J.J. "Removal of naphthalene from aqueous solution on chemically modified activated carbons". *Water Research*, 41, 333-340, 2007.
- Ania, C.O., Cabal, B., Pevida, C., Arenillas, A., Parra, J.B., Rubiera, F., Pis, J.J. "Effects of activated carbon properties on the adsorption of naphthalene from aqueous solutions". *Applied Surface Science*, 253, 5741-5746, 2007.
- Ania, C.O., Cabal, B., Parra, J.B., Pis, J.J. "Importance of the hydrophobic character of activated carbons on the removal of naphthalene from the aqueous phase". *Adsorption Science and Technology*, 25, N° 3&4, 155-167, 2007
- Ania, C.O., Cabal, B., Parra, J.B., Arenillas, A., Arias, B., Pis, J.J. "Naphthalene adsorption on activated carbon using solvents of different polarity", *Adsorption*, 14, 343-355, 2008.
- Cabal, B., Ania, C.O., Mourão, P.A.M., Ribeiro-Carrott, M.M., Carrott, P.J.M., Parra, J.B., Pis, J.J. "Competitive naphthalene adsorption on activated carbons: Effect of porosity and hydrophobicity". *8th International Symposium on the Characterisation of Porous Solids -COPS VIII-*, Edimburgo (Escocia), p. 17-24, 2008.
- Cabal, B., Budinova, T., Ania, C.O., Tsyntsarski, B., Parra, J.B., Petrova, B. "Adsorption of naphthalene from aqueous solution on activated carbons obtained from bean pods". *Journal of Hazardous Materials*, 161, 1150-1156, 2009.
- Cabal, B., Ania, C.O., Parra, J.B., Pis, J.J. "Kinetics of naphthalene adsorption on an activated carbon: Comparison between aqueous and organic media". *Chemosphere*, 76, 433-438, 2009.

COMUNICACIONES A CONGRESOS A PARTIR DEL TRABAJO REALIZADO EN ESTA TESIS DOCTORAL

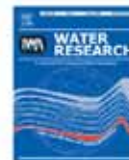
- Cabal, B., Ania, C.O., Parra, J.B., Pis, J.J. “Adsorción de naftaleno en carbones activos: Importancia de la textura porosa y la química superficial”. *VIII Reunión del Grupo Español del Carbón -GEC VIII-*, Baeza (España), 2005.
- Cabal, B., Ania, C.O., Pevida, C., Arenillas, A., Parra, J.B., Rubiera, F., Pis, J.J. “Role of chemical and structural heterogeneities of carbon in the adsorption of naphthalene from aqueous phase”. *6th International Symposium on Effects of Surface Heterogeneity in Adsorption and Catalysis on Solids -ISSHAC 6-*, Zakopane (Polonia), 2006.
- Cabal, B., Ania, C.O., Parra, J.B., Pis, J.J. “Adsorción de naftaleno en carbones activados: Importancia de la textura porosa y la química superficial”. *XXXI Reunión Ibérica de Adsorción -RIA XXXI-*, Tarragona (España), 2006.
- Cabal, B., Ania, C.O., Parra, J.B., Siperstein, F.R. “Adsorption of N₂ and CO in activated carbons: Identification of functional groups”. *9th International Conference on Fundamentals of Adsorption -FOA 9-*, Giardini Naxos (Italia), 2007.
- Cabal, B., Ania, C.O., Parra, J.B., Arenillas, A., Rubiera, F., Pis, J.J. “Naphthalene adsorption on activated carbons using solvents of different polarity”. *9th International Conference on Fundamentals of Adsorption -FOA 9-*, Giardini Naxos (Italia), 2007.
- Ania, C.O., Cabal, B., Parra, J.B., Pis, J.J. “Importance of hydrophobic character of activated carbons on the removal of PAHs from aqueous phase”. *Carbon for Energy Storage and Environmental Protection -CESEP 2007-*, Cracovia (Polonia), 2007.
- Cabal, B., Ania, C.O., Parra, J.B., Siperstein, F.R. “Identificación de grupos funcionales en carbones activados mediante adsorción de N₂ y CO”. *IX Reunión del Grupo Español del Carbón -GEC IX-*, Teruel (España), 2007.

- Cabal, B., Ania, C.O., Parra, J.B., Pis, J.J. "Adsorción de naftaleno mediante carbones activos en disolventes de distinta polaridad". *IX Reunión del Grupo Español del Carbón -GEC IX-*, Teruel (España), 2007.
- Cabal, B., Ania, C.O., Mourão, P.A.M., Ribeiro-Carrott, M.M., Carrott, P.J.M., Parra, J.B., Pis, J.J. "Competitive naphthalene adsorption on activated carbons: Effect of porosity and hydrophobicity". *International Symposium on the Characterisation of Porous Solids -COPS VIII-*, Edimburgo (Escocia), 2008.
- Cabal, B., Ania, C.O., Parra, J.B., Sipperstein, F. "Identification of surface functionalities on activated carbons by gas adsorption". *Symposium on the Characterization of Porous Solids -COPS VIII-*, Edimburgo (Escocia), 2008.
- Cabal, B., Ania, C.O., Mourão, P.A.M., Ribeiro-Carrott, M.M., Carrott, P.J.M., Parra, J.B., Pis, J.J. "Retención de naftaleno en disolventes de distinta polaridad". *XXXII Reunión Ibérica de Adsorción -RIA XXXII-*, Tarragona (España), 2008.
- Cabal, B., Fernández-González, A., Pis, J.J., Parra, J.B., Díaz-García, M.E., Ania, C.O. "Preferential adsorption of naphthalene on activated carbons in the presence of humic acid". *Carbon for Energy Storage and Environmental Protection -CESEP 2009-*, Torremolinos (España), aceptado, Octubre 2009.

WATER RESEARCH 41 (2007) 333–340

Available at www.sciencedirect.com

ScienceDirect

journal homepage: www.elsevier.com/locate/watres

Removal of naphthalene from aqueous solution on chemically modified activated carbons

C.O. Ania, B. Cabal, C. Pevida, A. Arenillas, J.B. Parra*, F. Rubiera, J.J. Pis

Instituto Nacional del Carbón, CSIC, Apartado 73, 33080 Oviedo, Spain

ARTICLE INFO

Article history:
Received 20 April 2006
Received in revised form
9 October 2006
Accepted 12 October 2006
Available online 27 November 2006

Keywords:
PAH
Adsorption
Liquid phase
Activated carbon

ABSTRACT

The aim of this work was to correlate the textural and chemical features of carbonaceous adsorbents with the adsorption capacity of naphthalene from aqueous phase, at the concentration in which this compound is usually found in wastewater from coke ovens. The study reveals that the adsorption capacity in different carbon materials depends not only on the textural characteristics of the material but also on the functionalities of the activated carbons. The micropores of the adsorbents, particularly those of narrower diameter, were found to be active sites for the retention of naphthalene. In contrast, the modification of the surface chemistry of the carbon materials led to a decrease in the adsorption capacities. Dispersive forces play an important role, and adsorbents with a higher non-polar character have proven to be more efficient for the naphthalene adsorption. This behaviour has been linked to the presence of specific interactions between the basal planes and the polyaromatic structure of the naphthalene molecule.

© 2006 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The coking process involves the production of coke from the pyrolysis of suitable grades of coal and the processing of coke oven gas to remove major pollutants such as tar, ammonia, light oils, and sulphur compounds, before the gas is used as fuel for heating the ovens. Although the coke making industry has improved the technique over the years, it is still a major source of fugitive and stack emissions of toxic compounds to the atmosphere and water streams (World Bank Group, 1998). Pollution prevention in coke making has been mainly focused on reducing air emissions and the implementation of cleaner production processes, while few studies are reported on the minimization of pollutants from wastewater (Seredych and Gierak, 2004; Seredych et al., 2005). In this regard, the production-related targets consider that the generation of wastewater should be less than 0.3 m³/t of coke.

The coking process nowadays generates typically between 0.4 and 4 m³ of wastewater per tonne of coke, containing a

wide variety of pollutants in extremely high concentrations (i.e., phenols, cyanides, thiocyanate, hydrocarbons). Wastewaters also contain PAHs at significant concentrations (up to 30 mg/L), which produce an effluent with a high chemical oxygen demand (COD) and a low biological oxygen demand (BOD). These compounds are considered as priority pollutants (Directive 2000/60/EC, 2000; Directive 96/62/EC, 2001) as they are long-term persistent and highly mobile throughout the environment (semi-volatiles). Most of them also present carcinogenic properties.

Between the conventional methods for purification of wastewater, biological treatment is by far the most widely applied and cost effective one. Unfortunately, due to the low biodegradability of some PAHs, these compounds cannot be easily destroyed by biological treatment and, in addition, many of them can inhibit the biological process. Activated carbon, however, is able to deal with almost any organic compound present in the waste. Some advantages such as the low-energy demanding process, the possibility of

*Corresponding author. Tel.: +34 985118973; fax: +34 985297662.

E-mail address: jbparr@incar.csic.es (J.B. Parra).

0043-1354/\$ - see front matter © 2006 Elsevier Ltd. All rights reserved.
doi:10.1016/j.watres.2006.10.016

regenerating the spent adsorbent, the broad availability of adsorbents and the adsorption of PAH from liquid phase on activated carbons make this an interesting field of research.

Until now, extensive research has been carried out on the adsorption of organic compounds from dilute aqueous solutions by activated carbons. In particular, the adsorption of phenol and related compounds is one of the most studied systems in liquid-phase applications of carbon adsorbents, due to their industrial and environmental importance (Terzyk, 2003; Leon-Leon and Radovic, 1993; Moreno-Castilla et al., 1995; Ania et al., 2004). Nevertheless, there is still some lack of knowledge of the relationship between the active sites on the adsorbent and the later adsorptive capacities of organic compounds in the aqueous media. Moreover, most of the research into pollution by PAH has been performed in the gas phase (Mastral et al., 2003), while investigation on aqueous streams has remained a little behind.

The main objective of this research is to explore the performance of carbon adsorbents as a media for naphthalene removal, one of the most abundant polyaromatic compounds in wastewater from the coke making industry. Special attention was paid to the many factors that affect the competitive and complex process of adsorption from diluted solutions. The effect of the surface functionalities on carbons was investigated by carefully modifying the surface chemistry of the carbon materials by wet oxidation. A series of adsorbents with a similar porous structure but different surface chemistry were prepared. A proper understanding of the role of the activated carbon surface chemistry in the retention of PAH is critical for the selection and production of adsorbents for the removal of PAH from an aqueous medium.

2. Materials and methods

2.1. Materials

A commercial activated carbon -B-, obtained from physical activation of coal and supplied by Agrovin S.A. was chosen for this study. This adsorbent is commonly used for the purification of industrial wastewater and drinking water. The samples were ground, sieved and a particle size fraction of 0.71–1 mm was used in all the experiments. A series of activated carbons with a similar porous structure but different surface chemistry was prepared by wet oxidation with nitric acid at different concentrations (20% and 60%) and ammonium persulphate as described elsewhere (Ania et al., 2004). The samples will be referred to in the text as BN20, BN60 and BS, respectively. After oxidation, the samples were washed and dried at 110 °C overnight. The ultimate analyses of the carbons are summarized in Table 1.

2.2. Adsorption from solution

Adsorption measurements of naphthalene from aqueous solutions on carbon adsorbents were performed at room temperature in a stirred batch system, thermostatically controlled with an external circulating bath. Kinetic studies revealed that the adsorption equilibrium was established after 3 days. Details of the procedure followed for the

Table 1 – Chemical composition, PZC and amounts of CO and CO₂ evolved after heating up to 1000 °C in Ar flow

	Ultimate analysis (wt%, daf)				PZC	CO	CO ₂
	C	H	N	O		(μmol/g)	(μmol/g)
B	96.8	0.6	0.7	2.0	9.0	364	122
BS	86.4	0.5	0.5	12.5	2.4	2367	688
BN20	86.9	0.5	1.3	11.3	3.5	2117	837
BN60	79.7	0.6	1.1	18.6	2.4	3216	1579

measurement of the adsorption isotherms are described elsewhere (Ania et al., 2004). Briefly, different amounts of carbons (from 50 mg to 1 g) were weighed and added to flasks containing 0.1 L of a naphthalene solution of concentration 30 mg/L. The covered flasks were shaken for 72 h at a constant temperature. Initial and equilibrium concentrations of the aqueous solutions were measured using a UV spectrometer at the wavelength of 275.5 nm.

The equilibrium data were fitted to the so-called Langmuir–Freundlich (LF) single solute isotherm (Derylo-Marczewska et al., 1984) which has the equation

$$q_e = \frac{q_m}{1 + (KC)^n}$$

where q_e is the adsorbed amount of solute per unit gram of adsorbent, q_m is its maximum adsorption per unit mass of the adsorbent, K is the Langmuir-type constant defined by the van't Hoff equation, and the exponential term n represents the heterogeneity of the site energies.

2.3. Textural and chemical characterization

Textural characterization was carried out by measuring the N₂ adsorption isotherms at –196 °C in an automatic apparatus (Micromeritics ASAP 2010M). Before the experiments, the samples were outgassed under vacuum at 120 °C overnight. The isotherms were used to calculate the specific surface area, S_{BET} , total pore volume, V_{TOTAL} , and pore size distributions (PSDs). The PSDs were evaluated using the density functional theory (DFT) (Olivier, 1995). Additionally, the distribution of pores smaller than 0.7 nm (narrow microporosity) was assessed from CO₂ adsorption isotherms at 0 °C (Lozano-Castello et al., 2004) performed in a Micromeritics Gemini 2375 with DR formulation, using 1.023 g/cm³ as the density of adsorbed CO₂ and 0.36 as β parameter.

2.4. Thermal analysis

Thermal analysis was carried out using a TGA92 thermogravimetric (TG) analyser from Setaram. Temperature programmed desorption (TPD) experiments were carried out under an argon flow rate of 50 cm³/min, at a heating rate of 15 °C/min, up to a final temperature of 1000 °C. An Omnistar quadrupole mass spectrometer (MS) from Balzers, and a Nexus infrared spectrometer from Nicolet (FTIR) linked to the thermobalance were used for evolved gas analysis. To avoid

secondary reactions, a probe was placed very close to the sample crucible of the thermobalance in the direction of the gas flow. The gas lines between the TG and the MS/FTIR were heated to 180 °C in order to avoid cold points. For each experiment, about 35 mg of a ground carbon sample was used. In this way, additional information regarding the identification of the decomposition products was obtained, along with the evolution of the rate of mass loss with temperature for the samples studied.

3. Results and discussion

3.1. Textural properties and chemical composition of the as-received samples

Detailed characteristics of the pore structure of the series of modified carbons are presented in Table 2. The nitrogen adsorption isotherms are shown in Fig. 1. It can be observed that all the isotherms belong to type I of the BDDT classification, which indicates that carbons, even after modification, remain mainly microporous. The oxidized samples BS and BN20 showed a slight decrease in nitrogen uptake, as compared to the initial counterpart, indicating minor modification in the pore volume and pore sizes. This effect was much greater in the case of BN60. The N_2 adsorption isotherms also show a H4-type hysteresis loop, characteristic of the slit-shaped pores where the adsorption and desorption branches are parallel (Sing et al., 1985).

Analysis of the data obtained from the nitrogen adsorption isotherms indicates that upon oxidation treatment, the porous features of the adsorbents were not much altered, except in the case of BN60. Oxidation in mild conditions (i.e., persulphate and 20% nitric acid) showed a slight decrease in nitrogen uptake, as compared to the initial counterpart, indicating minor modification in the pore volume and pore sizes. The apparent surface areas of these samples decreased by 9.3% and 13.2%, respectively, whereas the volume of total micropores accessible to the nitrogen probe decreased by 13%

and 18%, respectively. By contrast, this decrease reached 27% in the sample treated under the most aggressive conditions of concentrated nitric acid (BN60).

An exhaustive analysis of the PSDs combining the information of N_2 and CO_2 adsorption isotherms indicated that the changes induced in the samples affected both the micro- and mesoporosity (Table 2). The narrow microporosity evaluated from the CO_2 data increased in the case of BS and BN20, suggesting an effect of opening porosity, while it remained almost constant in BN60. In contrast, the volume of total micropores determined by nitrogen decreased. These results revealed that the alterations in microporosity are mostly created in the micropores of larger sizes.

The changes in surface chemistry after oxidation and the nature of the functionalities created were studied by different techniques (i.e., TPD-MS/FTIR, point of zero charge—PZC- and chemical analysis) and the results are summarized in Table 1. The TPD results include the quantification of the CO and CO_2 evolved as temperature increases in an argon atmosphere. This supplies information on the surface chemistry of the carbon material. The CO_2 evolves at low temperatures as a result of the decomposition of surface groups of an acid nature, whereas the CO comes from weakly acidic, neutral and basic groups, which are more thermally stable and therefore evolve at higher temperatures (Haydar et al., 2000).

As expected, the oxidized samples become more acidic (lower PZC values) indicating that the majority of the functionalities created are of an acidic nature. It should be underlined that BS presented an almost 1.5 times smaller oxygen content than BN60, despite their similar PZC values. This is indicative of differences between the nature of the surface oxygen groups created in samples BS and BN60. These results were corroborated by the great difference between the amounts of CO_2 and CO desorbed during the TPD experiments. That is, oxidation in mild conditions (i.e., ammonium persulphate) created groups of a stronger acidic character in the carbon (i.e., carboxylic acids), whereas the use of concentrated nitric acid gave rise to larger amounts of

Table 2 – Textural parameters of the series of carbons studied before and after (sat) the adsorption of naphthalene from aqueous solutions

	S_{BET} (m^2/g)	V_{TOTAL} (cm^3/g)	$V_{MICROPORES}^a$ (cm^3/g)	$V_{MESOPORES}^a$ (cm^3/g)	$V_{CO_2}^b$ (cm^3/g)	V_{MICRO}^c (%)	V_{MESO}^c (%)	$V_{CO_2}^c$ (%)
B	1156	0.646	0.330	0.143	0.161	100	100	100
BS	1048	0.559	0.327	0.094	0.193	99	66	120
BN20	1003	0.532	0.299	0.082	0.180	91	57	112
BN60	843	0.447	0.242	0.091	0.160	73	64	99
B sat	580	0.332	0.167	0.065	0.040	51	45	25
BS sat	589	0.323	0.174	0.054	0.056	53	38	35
BN20 sat	720	0.396	0.211	0.071	0.096	64	50	60
BN60 sat	538	0.299	0.152	0.062	0.058	46	43	36

^a Evaluated from the DFT method applied to the N_2 adsorption isotherms at 77 K.

^b Evaluated from the DR method applied to the CO_2 adsorption isotherms at 273 K.

^c Percentage respect to the raw carbon (B).

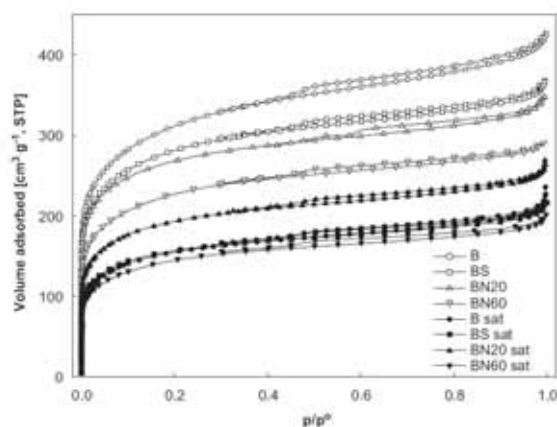


Fig. 1 – Nitrogen adsorption isotherms at -196°C of the carbons studied before and after (sat) naphthalene adsorption.

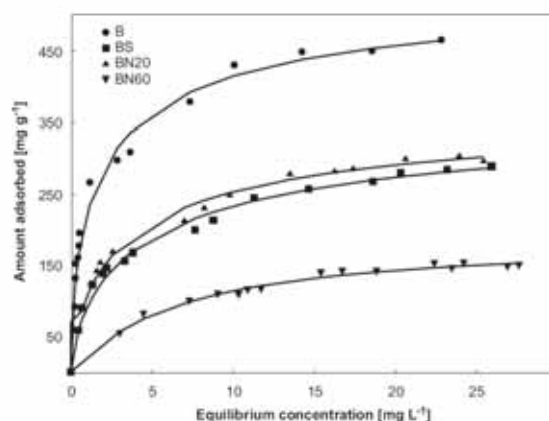


Fig. 2 – Adsorption isotherms for naphthalene at room temperature on the activated carbons studied. The symbols represent experimental data and the solid lines the fitting to the LF equation.

functionalities (possible phenolic groups) of a weaker acidic nature.

In sum, it can be clearly seen that, as a result of the oxidation using both oxidizing agents, the porous texture did not change considerably, although it is clear that the higher HNO_3 concentration (60%) produced some decrease in porosity (Table 2). Hence, it is possible to carefully modify the surface chemistry of an activated carbon in order to prepare a series of adsorbents with a similar porous structure but different surface chemistry. In this way, a proper understanding of the role of activated carbon surface chemistry in

the retention of naphthalene from aqueous medium can be acquired.

3.2. Adsorption of naphthalene from liquid phase

Fig. 2 illustrates the naphthalene adsorption isotherms on the carbons. All of them belong to the L type in the Giles classification (Giles et al., 1960). Therefore, no strong competition of the solvent takes place for the active sites of adsorption. The adsorption isotherms show a tendency to reach a plateau at a high equilibrium concentration of

naphthalene (i.e., low dose of adsorbent). Since the amount adsorbed steadily increases, the saturation limit at low-adsorbent doses is not attained. The adsorptive capacity of the carbons was obtained by fitting the experimental data to the LF approach. The results are shown in Table 3, along with the LF parameters of surface heterogeneity and the linear range and correlation coefficients. The excellent fitting indicates that the LF equation is suitable for application for the systems studied. According to the results observed, the adsorption capacity decreased in the modified carbons, even when the changes in the pore structure were somewhat smaller. From Table 3 and Fig. 2, it can be concluded that the adsorption capacity is higher for those activated carbons with a low concentration of surface oxygen groups, i.e., B sample, and lower for those activated carbons with an increasing concentration of surface oxygen groups. These results contrast with those reported by other authors (Seredych and Gierak, 2004; Seredych et al., 2005) which showed a positive enhancement of naphthalene uptake on synthetic carbons oxidized with nitric acid 6M. In such case, this behaviour might likely be related to the pore size of the oxidized carbon, notwithstanding its theoretical surface chemistry which was not thereby reported.

Furthermore, it is well known that the micropores are active sites in adsorption processes of organic compounds, both in gas or liquid phase (Ania and Bandosz, 2005; Ania

et al., 2004; García et al., 2004). Taking into account the small size of the naphthalene molecule, the estimated value of 7 Å was calculated using MS Modelling software (Kao and Allinger, 1977), one would expect adsorption to be produced mainly in micropores of similar sizes (i.e., narrow microporosity) where the adsorption potential is higher. A close look at the isotherms shows that naphthalene adsorption does not follow this trend relating to the porosity. In fact, after oxidation in mild conditions there was an increase in the volume of narrow micropores (see Table 2). However, the carbons showed a sharp decrease in naphthalene retention. The results in Table 3 confirm that the differences in porosity cannot explain the adsorption capacities and state that the surface chemistry (and particularly the oxygen-containing created groups) must play an important role in naphthalene uptake. Thus, to investigate the role of the chemical nature of the carbons in the lower adsorption of naphthalene, the nature of the interactions between the adsorbate and the adsorbents has to be addressed.

DTG curves of the carbons after naphthalene exposure were analysed (Fig. 3). A common feature in all cases is a peak at temperatures lower than 100 °C, due to the removal of physisorbed water. In order to avoid a misinterpretation of these results, it must be stressed that the peaks at temperatures higher than 700 °C, which appeared in all the oxidized samples, are linked to the decomposition of the surface functionalities, since they are also observed in the profiles of the oxidized carbons before naphthalene adsorption.

For all the samples, one peak of different width and intensity was observed after naphthalene adsorption, which was not detected before the uptake (Fig. 3). This peak, centred at around 400 °C, is thus assigned to the removal of naphthalene physisorbed in the porous structure of the carbons. In the case of the oxidized carbons, there is a small overlap of this peak with that attributed to the decomposition of carboxylic groups, which is also present before naphthalene exposure (Fig. 4). Nevertheless, after naphthalene adsorption the intensity of the peak increases, due to the naphthalene evolution. This fact is corroborated by the

Table 3 – Langmuir–Freundlich isotherm parameters for naphthalene removal

	q_m (mg/g)	n	Fitted range (ppm)	Coefficient r^2
B	563	0.6	5–25	0.976
BS	378	0.7	0–25	0.990
BN20	382	0.7	0–25	0.993
BN60	185	1	0–20	0.977

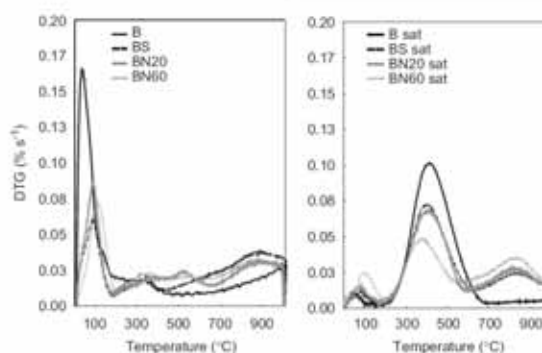


Fig. 3 – DTG under argon of the samples before and after (sat) naphthalene adsorption.

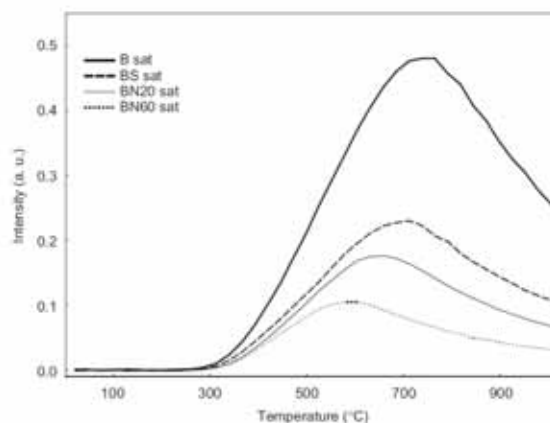


Fig. 4 – Naphthalene evolution profiles followed by TG-FTIR during the DTG experiments of the samples after naphthalene adsorption.

identification of the evolved gases by TG-FTIR, as it will be discussed below.

The high temperature of this peak suggests that the adsorption takes place mainly in active sites of high-adsorption potential; this is in pores whose dimensions match those of the adsorbate (i.e., narrow microporosity). It should be noted that this desorption peak appeared at almost the same temperature for all samples (except BN60), regardless of the type or amount of surface groups on the carbon surface, suggesting that the same forces of adsorption are involved in all cases. In the case of BN60, the peak shifted to lower temperatures, which is consistent with the detrimental effect on the microporosity of the carbon after treatment with concentrated nitric acid. The absence of a second peak at higher temperatures, observed, for instance, in the case of other organic molecules (i.e., phenol) (Ania et al., 2005), indicates a lack of specific interactions between the surface functionalities and the naphthalene molecule, which seems reasonable taking into account the non-polar nature of this compound.

When TG is coupled with evolved gas analysis, additional information about the desorbed species can be obtained. In this work, the gases evolved from the TPD experiments were analysed by FTIR analyser. The results showed the evolution of naphthalene at temperatures above 300 °C (Fig. 4). The fact that the naphthalene desorption peak detected by FTIR appears at temperatures higher than those shown by DTG curve is probably due to the condensation of this compound after it has evolved and before it has reached the infrared gas analysis cell. The gas lines from the TG to the MS and FTIR were kept at 160–180 °C, but since the boiling point of this compound is 220 °C, and the temperature of desorption was above 300 °C, cold points should be expected to appear in the system leading to the condensation of naphthalene. Never-

theless, on the basis of the TG-FTIR results it can be inferred that the process of naphthalene adsorption is a reversible one and that naphthalene does not seem to undergo decomposition reactions while heating. This finding is very important from the point of view of the regeneration of the adsorbent and will be further investigated in future studies.

Support for the role of narrow micropores in the adsorption of naphthalene was provided by the analysis of the porosity of the samples after adsorption (Table 2). For this purpose, N_2 and CO_2 adsorption isotherms were recorded for the samples loaded with naphthalene, after being washed with water to remove the excess of the adsorbate on the outer part of the carbon, and dried at 120 °C. Before the experiments, the samples were outgassed at 120 °C under vacuum.

The apparent BET surface areas and pore volumes decreased between 26% and 50% after adsorption. Regarding the PSD, both the micro- and mesoporosity significantly changed when the samples were loaded with naphthalene. The main difference in the microporosity, as a result of naphthalene adsorption, is a decrease in the volumes of pores narrower than 1 nm (Fig. 5). In addition, the volumes of mesopores are sharply reduced. Both effects were especially remarkable in the parent carbon -B- which has the lower oxygen content. The same trend can be observed from the CO_2 adsorption isotherms shown in Fig. 6, underlining the important role of narrow microporosity in naphthalene uptake. The highest decrease in CO_2 uptake after naphthalene adsorption corresponds to the non-modified sample -B-, which is in good agreement with the largest adsorptive capacity for the sample achieved in liquid phase.

Moreover, as mentioned before, the changes in porosity cannot explain the behaviour of the carbons in the uptake of naphthalene. Therefore, the challenge is to elucidate the exact role of the functionalities in the adsorption process of

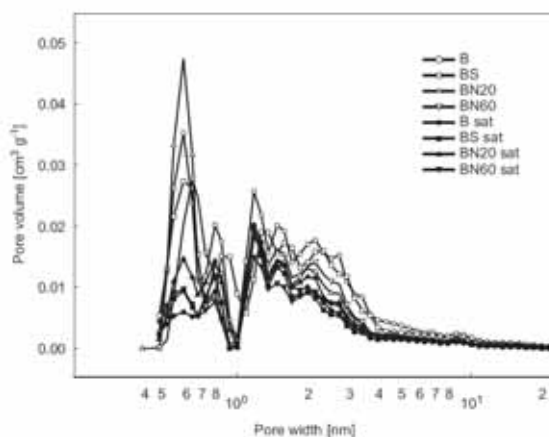


Fig. 5 – PSD obtained from N_2 adsorption isotherms at -196°C on the carbons before and after (sat) naphthalene adsorption.

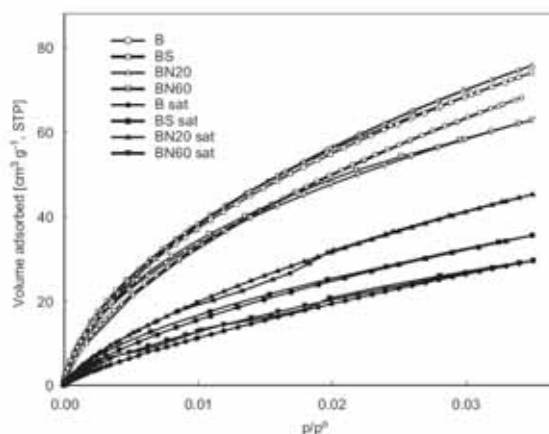


Fig. 6 – CO_2 adsorption isotherms of the carbons at 0°C before and after (sat) naphthalene adsorption.

this aromatic hydrocarbon. Although the results confirmed that the adsorption of naphthalene depends greatly on the PSD of the adsorbent, dispersive forces are expected, taking into account the non-polar nature of both the adsorbate and the graphene layers of the carbons. Assuming a mechanism similar to the one reported in the case of aromatic compounds, like phenols and derivatives (Leon-Leon and Radovic, 1993; Moreno-Castilla et al., 1995), naphthalene molecules may interact specifically with the carbon surface due to their polyaromatic structure, involving interactions of

the electron-rich regions located in the graphene layers with the π electrons of the adsorbate.

In this regard, it has to be taken into account that the functionalization of carbons mainly occurs on the edges of the carbon crystallites, since carbon atoms within the basal plane sites and surrounded by other carbon atoms exhibit a far lower reactivity towards oxidation than those located at the periphery of such segments—so-called edge sites (Henning, 1966; Donnet, 1982). This will also affect the structure and chemical nature of the basal planes of the carbon. Hence,

as a result of oxidation, the edges of the carbons are functionalized with electron-acceptor groups (i.e., carboxylic and phenolic groups) and π -electron density is withdrawn from the graphene layers of the basal planes. As a result, the strength of the dispersive interactions decrease, and fewer naphthalene molecules cover the carbon surface. Then higher π -electron densities (arising from the low oxygen contents) result in a larger adsorption from liquid phase, as corroborated by the experimental data from liquid-phase adsorption. At the same time, the functionalization of the carbon also increases the polar character of the adsorbent (Table 1), which is responsible for the negative effect on the dispersive forces of a non-polar nature.

4. Conclusions

The important effect of the surface chemistry of activated carbons on the adsorption of naphthalene from aqueous solution has been stated by evaluating adsorbents with a similar porosity and different surface chemistry.

The results confirmed that the adsorption of naphthalene strongly depends on the PSD of the adsorbent, particularly microporosity. The study of the textural properties of the carbons after the adsorption of naphthalene revealed that the main difference in microporosity is a decrease in the volumes of pores narrower than 1 nm. The same trend can be observed from the CO₂ adsorption isotherms, underlining the important role of narrow microporosity in the uptake of naphthalene.

Adsorbents with a higher non-polar character (i.e., low oxygen content) have proven to be more efficient for naphthalene adsorption. This behaviour has been linked to the presence of dispersive interactions between the basal planes and the polyaromatic structure of the naphthalene molecule.

Acknowledgements

Work was carried out with a financial grant from the European Coal and Steel Community (Project 7220-FR139). We also thank Agrovín S.A. for kindly supplying the activated carbon. C.O.A. thanks the Spanish MEC for a postdoctoral fellowship (MEC EX2004-0612).

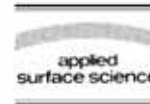
REFERENCES

- Ania, C.O., Bandosz, T.J., 2005. Importance of structural and chemical heterogeneity of activated carbon surfaces for adsorption of dibenzothiophene. *Langmuir* 21, 7752–7759.
- Ania, C.O., Parra, J.B., Pis, J.J., 2004. Oxygen-induced decrease in the equilibrium adsorptive capacities of activated carbons. *Adv. Sci. Technol.* 22, 337–351.
- Ania, C.O., Parra, J.B., Pevida, C., Arenillas, A., Rubiera, F., Pis, J.J., 2005. Pyrolysis of activated carbons exhausted with organic compounds. *J. Anal. Appl. Pyroly.* 74, 518–524.
- Derylo-Marczewska, A., Jaroniec, M., Gelbin, D., Seidel, A., 1984. Heterogeneity effects in single-solute adsorption from dilute solutions on solids. *Chem. Scr.* 24, 239–246.
- Directive 2000/60/EC, 2000. EU water framework directive. Off. J. L 327.
- Directive 96/62/EC, 2001. EU air quality framework directive. Off. J. L 309.
- Donnet, J.B., 1982. Structure and reactivity of carbons: from carbon black to carbon composites. *Carbon* 20, 267–282.
- García, T., Murillo, R., Cazorla-Amorós, D., Mastral, A.M., Linares-Solano, A., 2004. Role of the activated carbon surface chemistry in the adsorption of phenanthrene. *Carbon* 42, 1683–1689.
- Giles, C., Mc Ewan, T., Nakhwa, S., Smith, D.J., 1960. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solutions adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *J. Chem. Soc.*, 3973.
- Haydar, S., Moreno-Castilla, C., Ferro-García, M.A., Carrasco-Marín, F., Rivera-Utrilla, J., Ferrard, A., Joly, J.P., 2000. Regularities in the temperature-programmed desorption spectra of CO₂ and CO from activated carbons. *Carbon* 38, 1297–1308.
- Henning, G.R., 1966. Electron microscopy of reactivity changes near lattice defects in graphite. In: Walker Jr., P.L. (Ed.), *Chemistry and Physics of Carbon*, vol. 2, pp. 1–49 (Chapter 1).
- Kao, J., Allinger, N.L., 1977. Conformational analysis. 122. Heats of formation of conjugated hydrocarbons by force-field method. *J. Am. Chem. Soc.* 99, 975–986.
- Leon-Leon, C.A., Radovic, L.R., 1993. Interfacial chemistry and electrochemistry of carbon surfaces. In: Thrower, P.A. (Ed.), *Chemistry and Physics of Carbon*, vol. 24. Marcel Dekker, New York, pp. 213–311.
- Lozano-Castello, D., Cazorla-Amorós, D., Linares-Solano, A., 2004. Usefulness of CO₂ adsorption at 273 K for the characterization of porous carbons. *Carbon* 42, 1233–1242.
- Mastral, A.M., García, T., Murillo, R., Calín, M.S., López, J.M., Navarro, M.V., 2003. Measurements of polycyclic aromatic hydrocarbon adsorption on activated carbons at very low concentrations. *Ind. Eng. Chem. Res.* 42, 155–161.
- Moreno-Castilla, C., Rivera-Utrilla, J., Joly, J.P., López-Ramón, M.V., Ferro-García, M.A., Carrasco-Marín, F., 1995. Thermal regeneration of an activated carbon exhausted with different substituted phenols. *Carbon* 33, 1417–1423.
- Olivier, J.P., 1995. Modelling physical adsorption on porous and nonporous solids using density functional theory. *J. Porous Mater.* 2, 9–17.
- Seredych, M., Gierak, A., 2004. Influence of water on adsorption of organic compounds from its aqueous solutions on surface of synthetic active carbons. *Colloids Surf. A* 245, 61–67.
- Seredych, M., Gun'ko, V.M., Gierak, A., 2005. Structural and energetic heterogeneities and adsorptive properties of synthetic carbon adsorbents. *Appl. Surf. Sci.* 242, 154–161.
- Sing, K.S.W., Everett, D.H., Haul, R.A.W., Moscou, L., Pierotti, R.A., Rouquerol, J., Siemieniowska, T., 1985. Reporting physisorption data for gas solid systems with special reference to the determination of surface-area and porosity (recommendations 1984). *Pure Appl. Chem.* 57, 603–619.
- Terzyk, A.P., 2003. Further insights into the role of carbon surface functionalities in the mechanism of phenol adsorption. *J. Colloid Interface Sci.* 268, 301–329.
- World Bank Group, 1998. Pollution prevention and abatement: coke manufacturing. Draft Technical Background Document, Washington, DC, p. 286.

Available online at www.sciencedirect.com

ScienceDirect

Applied Surface Science 253 (2007) 5741–5746

www.elsevier.com/locate/apusoc

Effects of activated carbon properties on the adsorption of naphthalene from aqueous solutions

C.O. Ania^{*}, B. Cabal, C. Pevida, A. Arenillas, J.B. Parra, F. Rubiera, J.J. Pis*Instituto Nacional del Carbón, CSIC, Apartado 73, 33080 Oviedo, Spain*

Available online 27 December 2006

Abstract

The aim of this work was to investigate the role of porous and chemical heterogeneities of activated carbons in the adsorption of naphthalene from aqueous media. A commercially available activated carbon was used as the adsorbent, and its surface heterogeneity was systematically altered by heat treatment at 450 and 850 °C, obtaining a series of carbons with various oxygen contents and similar surface functionalities. The results confirmed that the adsorption of naphthalene depends strongly on the pore size distribution of the adsorbent, particularly narrow microporosity. Moreover, oxygen functionalities reduced the accessibility and affinity of naphthalene to the inner pore structure via formation of hydration clusters. Consequently, the hydrophobic/hydrophilic character of the adsorbent is important, since it dominates the competitive adsorption of water. Adsorbents with a high non-polar character (i.e., low oxygen content) have proven to be more efficient for naphthalene adsorption.

© 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: PAH; Adsorption; Liquid phase; Activated carbon

1. Introduction

The coking process generates typically between 0.4 and 4 m³ of wastewater per tonne of coke, containing a wide variety of pollutants in extremely high concentrations (i.e., phenols, cyanides, thiocyanate, hydrocarbons). Wastewater also contains polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) at significant concentrations (up to 30 mg L⁻¹), which produce an effluent with a high COD (chemical oxygen demand) and a low BOD (biological oxygen demand). These compounds are considered as priority pollutants [1,2] as they are long-term persistent and highly mobile throughout the environment (semi-volatiles). Most of them also present carcinogenic properties, and their presence in water media becomes a serious environmental problem due to diffusion into groundwater reservoirs and drinking water. Besides, they are often discharged by industrial activities to urban streams that will be later treated in wastewater-treatment plants. In such cases these compounds pose an additional technological problem due to their low biodegradability, PAHs cannot be easily destroyed by

biological treatment and many of them can inhibit the biological process. Activated carbon, however, is able to deal with almost any organic compound present in the waste. Moreover, adsorption on activated carbons presents several advantages such as being a low-energy demanding process, possibility of regeneration, and a broad availability of adsorbents. All of this makes the adsorption of PAH from liquid phase on activated carbons an interesting field of research.

Although extensive research has been carried out on the application of activated carbons in environmental remediation [3], and particularly on the adsorption of organic compounds and metallic pollutants, until now, most of the research on pollution by PAH has been performed in the gas phase [4], while investigation on aqueous streams has remained a little behind [5–7].

The main objective of this research is to investigate the mechanism of retention of naphthalene on activated carbons, and to elucidate the role of porosity and surface composition of the adsorbent. For this purpose, the surface chemistry of an activated carbon was carefully modified via heat treatment, so as to obtain a series of adsorbents with various oxygen contents and similar porous structure. As opposed to chemical modification of carbon material by wet oxidation, where

^{*} Corresponding author. Fax: +34 985297662.E-mail address: conchi@incat.csic.es (C.O. Ania).

different functionalities are randomly introduced in the carbon matrix, in this case the nature of the surface functionalities can be better controlled by the temperature of heat treatment.

2. Experimental

2.1. Materials

Commercial activated carbon, NC, obtained from chemical activation of wood with phosphoric acid and supplied by Norit was chosen for this study. The selected carbon was treated under a nitrogen flow rate of $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, at the temperatures of 450 and 850 °C for 30 min. The samples will be denoted as NC450 and NC850, respectively. The samples were ground, sieved and a particle size fraction of 0.71–1 mm was used.

2.2. Adsorption from solution

Adsorption of naphthalene was carried out at room temperature in a stirred batch system as described elsewhere [8]. In brief, different amounts of carbon (from 50 mg to 1 g) were weighed and added to 15 bottles containing 100 cm^3 of hydrocarbon aqueous solution with an initial concentration of 30 ppm. The covered bottles were allowed to shake for 72 h at a constant temperature. Kinetic studies revealed that the adsorption equilibrium was established after 3 days. After equilibration the concentration in the solution was determined using an UV–vis spectrophotometer at the corresponding wavelength (275.5 nm). The amount of solute adsorbed per unit gram of adsorbent, q_m , was evaluated as $q_m = (C_0 - C_e) \times V/m$, where C_0 is the initial concentration, C_e the remaining concentration after equilibrium, V the volume of the solution and m is the mass of the adsorbent.

2.3. Textural and chemical characterization

Textural characterization was carried out by measuring the N_2 (Micromeritics ASAP 2010M) and CO_2 (Micromeritics TriStar) adsorption isotherms at -196 and 0 °C, respectively. Before the experiments, the samples were outgassed under vacuum at 120 °C overnight. The N_2 isotherms were used to calculate the specific surface area, S_{BET} , total pore volume, V_{D} , and pore size distributions which were evaluated using the density functional theory (DFT). The distribution of pores

smaller than 0.7 nm (narrow microporosity) was assessed from CO_2 adsorption isotherms [9] by applying the Dubinin–Stoeckli (DS) equation [10] and using 1.023 g cm^{-3} as the density of adsorbed CO_2 and 0.36 as β parameter.

2.4. Thermal analysis

Thermal analysis was carried out using a TGA92 thermogravimetric analyzer from Setaram (TG). The temperature programmed desorption (TPD) experiments were carried out under an argon flow rate of $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, at a heating rate of 15 °C min^{-1} , up to a final temperature of 1000 °C. An Omnistar quadrupole mass spectrometer from Balzers (MS), and a Nexus infrared spectrometer from Nicolet (FTIR), linked to the thermobalance were used for evolved gas analysis. To avoid secondary reactions, a probe was placed very close to the sample crucible of the thermobalance in the direction of the gas flow. The gas lines between the TG and the MS/FTIR were heated to 180 °C in order to avoid cold points. For each experiment, about 35 mg of a ground carbon sample was used.

3. Results and discussion

3.1. Textural and chemical characterization of the as-received samples

Detailed characteristics of the pore structure of the series of heat-treated carbons obtained from the gas adsorption data are presented in Table 1, along with the variation on the oxygen content and the point of zero charge (pH_{PZC}). The parent carbon presented a type IV nitrogen adsorption isotherm and a hysteresis loop at relative pressures above 0.5 , which is in agreement with a well-developed mesoporosity obtained from the DFT analysis. Heating at 450 °C did not alter the porosity of the sample and the volume of micropores remained unchanged. However, the amount of oxygen considerably decreased (Table 1), although the nature of the carbon remained still acidic, as inferred from the pH_{PZC} of the sample. Thus, after applying a low temperature heat treatment an adsorbent with unchanged porous texture but lower amount of oxygen-containing groups was obtained.

On the other hand, the NC850 sample presented a loss in the porosity, particularly concerning the mesopores volume and the microporosity determined by N_2 adsorption (i.e., micropores of larger sizes). The narrow microporosity evaluated from the CO_2

Table 1
Chemical and textural features of the studied carbons before and after (sat) the adsorption of naphthalene from aqueous solutions

	O (wt.%)	pH_{PZC}	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	$V_{\text{micropores}}^a$ ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)	$V_{\text{mesopores}}^a$ ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)	$V_{\text{CO}_2}^b$ ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)
NC	12.7	3.1	1477	0.403	0.374	0.181
NC450	7.6	3.5	1489	0.408	0.372	0.171
NC850	3.9	7.8	1063	0.300	0.239	0.188
NC sat	–	–	1137	0.348	0.292	0.136
NC450 sat	–	–	1165	0.326	0.302	0.126
NC850 sat	–	–	566	0.190	0.142	0.063

^a Evaluated from the DFT method applied to the N_2 adsorption isotherms at -196 °C.

^b Evaluated from the DR method applied to the CO_2 adsorption isotherms at 0 °C.

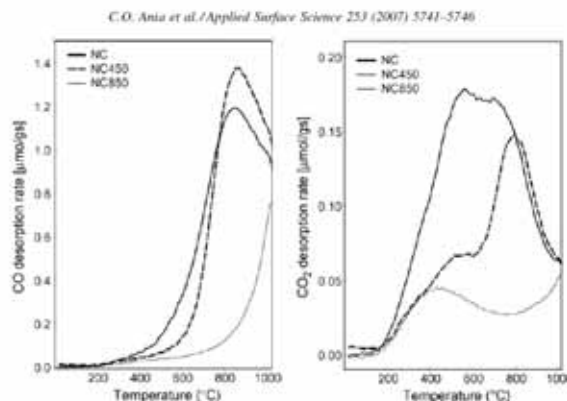


Fig. 1. TPD-MS desorption rate under argon of the as-received samples.

data shows a slight increase, suggesting an effect of porosity opening, likely as a result of partial gasification of the sample due to evolution of volatiles upon heating. At the same time there is a drastic reduction in the oxygen content (almost 70%).

The changes in surface chemistry pointed out by the oxygen content, as well as the nature of the evolved functionalities were investigated by TPD-MS/FTIR (Fig. 1). The TPD results include the quantification of the CO and CO₂ evolved in an argon atmosphere. Small amounts of CO₂ and CO were desorbed during the TPD experiments for the NC850 sample, indicating that the majority of the oxygenated groups had already been evolved during the former treatment at 850 °C, which is in agreement with the oxygen content evaluated by elemental analysis. The value of the pH_{PZC} of NC850 indicates that the few groups remaining are of a basic nature.

On the other hand, for the sample treated at 450 °C, NC450, desorption of CO₂ at low temperature decreased in comparison with NC, as a consequence of surface groups having been eliminated during the heat treatment, whereas the profiles of CO₂ and CO at high temperature are similar to those of the parent carbon. It should be underlined that despite a loss of 40% in the oxygen content, the functionalities are still of an acidic nature, as reflected by its pH_{PZC} value.

Summarizing, it is possible to modulate the characteristics of the activated carbons by a gradual heat treatment of the parent carbon, obtaining a series of samples with precisely the same porous texture and almost two times less oxygen. This will allow us to get proper understanding of the mechanism of naphthalene adsorption from the aqueous medium on activated carbons.

3.2. Adsorption of naphthalene from liquid phase

Fig. 2 illustrates the experimental naphthalene adsorption isotherms of the samples. From their shape it is seen that a marked plateau appears at low doses of adsorbent, indicating the achievement of the saturation limit. A detailed analysis of the

plots of adsorption curves leads to the observation that isotherms of NC450 and NC850 intersect at low solution concentration, suggesting two regimes of adsorption. Below the intersection point (large adsorbent dose), adsorption followed the trend $NC < NC450 < NC850$. Therefore the effect of the changes on the surface properties of the adsorbents depends on the range of equilibrium concentration considered in the isotherms. Similar observation has been reported on aromatic compounds [11].

Taking into account the non-polar nature of the adsorbate, this behavior should be related to the hydrophobic/hydrophilic behavior of the carbons or, in other words, to a strong solvent competition. It seems that there is a preferential adsorption of naphthalene over water in NC850 sample (confirmed by the L-type adsorption isotherm), whereas a non-negligible competition of water is present in carbons with high oxygen contents, NC450 and NC (i.e., hydrophilic nature). In these two cases, the presence of oxygenated sites on the surface of the carbon pores

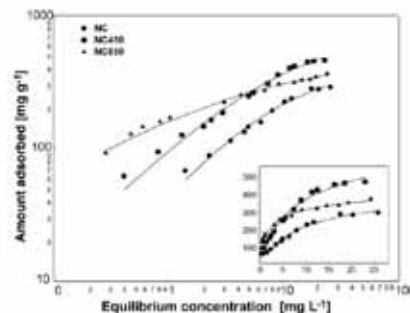


Fig. 2. Equilibrium adsorption isotherms of naphthalene on the studied carbons. Inset: linear scale.

5744

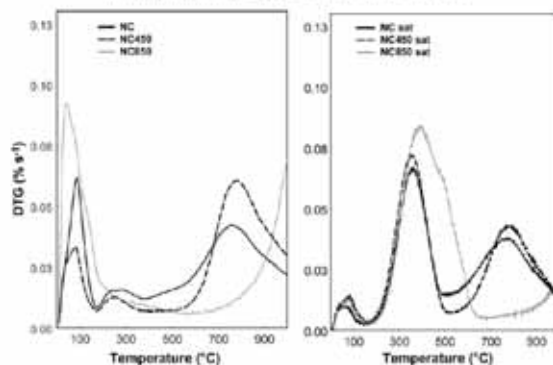
C.O. Ania et al. / *Applied Surface Science* 253 (2007) 5741–5746

Fig. 3. DTG of the carbons before and after (sat) naphthalene adsorption.

drastically changed the adsorption behavior. The isotherms presented a somewhat S-type at low solution concentration where little adsorption occurs and increases progressively as the concentration is raised. This suggests a strong competitive adsorption of water, and naphthalene adsorption is enhanced likely through the naphthalene–naphthalene interactions at higher concentrations. The oxygen groups are ideal sites for water adsorption, favoring the creation of water clusters at the entrance of the pores. Those hydration clusters might effectively reduce the accessibility and affinity observed of the naphthalene molecules to the inner pore structure [12]. For NC850, its hydrophobic character minimizes the solvent competition, but it is characterized by lower porosity (Table 1), which explains the decrease in the uptake when the active sites of the carbon are filled (high concentrations).

It is well known that porosity of carbons is a critical factor in adsorption processes of organic compounds in gas or liquid phase. Consequently, the adsorption behavior must be investigated taking into account the textural changes induced in the carbons during heat treatment.

It is evident from the results in Table 1 that NC and NC450 have the same porosity (no apparent changes in either pore volumes or pore size distributions). Despite this fact, their performance towards naphthalene adsorption is extremely different. The decrease in the oxygen content of NC450 with regards to NC resulted in an important increase in naphthalene uptake over the whole concentration range (parallel isotherms). This demonstrates that, as expected, naphthalene adsorption is enhanced by adsorbents of hydrophobic nature.

Besides, this is an important finding since one might expect that adsorption of a non-polar compound should be exclusively linked to the porosity of the carbons. However, this assumption does not explain why the two carbons with identical porous network displayed so different naphthalene removal. To clarify this issue and investigate the exact mechanism of naphthalene adsorption as well as the role of porosity, the nature of these interactions between the adsorbate and the adsorbents was

explored by thermogravimetric analysis of the exhausted samples.

The DTG curves of carbons before and after naphthalene exposure are shown in Fig. 3. A common feature in all cases is a peak at temperatures lower than 100 °C, due to the removal of physisorbed water. In the case of NC and NC450 after naphthalene adsorption, the peaks at temperatures higher than 700 °C, are linked to the decomposition of surface functionalities, since they were also observed in the profiles of carbons before naphthalene adsorption.

After naphthalene exposure, a peak of high intensity and centered at around 400 °C was observed for all the samples. In the case of NC sat and NC450 sat the peak overlaps with that from the decomposition of surface groups which is displayed in the profiles before adsorption although after naphthalene adsorption the intensity of the peak substantially increases, for which it was attributed to the evolution of naphthalene physisorbed in the micropores. This fact was corroborated by the identification of the evolved gases by TG-FTIR (Fig. 4).

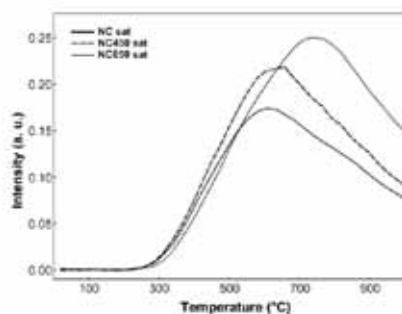


Fig. 4. TPD-FTIR of the samples after naphthalene exposure.

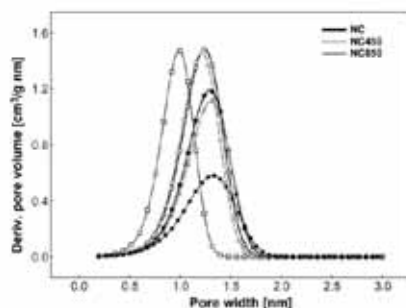


Fig. 5. Micropore size distributions obtained by the DRS method applied to the CO_2 adsorption isotherms of the carbons before (open symbols) and after (closed symbols) naphthalene exposure.

For both NC sat and NC450 sat, naphthalene evolves at the same temperature, which points out that the same adsorption forces are involved in the process of adsorption. This is in good agreement with the assumption that the active sites are the micropores, and that the adsorption proceeds via physisorption of naphthalene on the microporosity. In the case of NC850 sat, the peak shifted to a higher temperature, which is also consistent with this premise. As it has been mentioned above, heating at 850 °C turned out in a decrease of medium-size micropores and mesopores, at expenses of an increase in the narrow microporosity. This demonstrates that the narrow micropores whose dimensions match those of the adsorbate are active sites of high adsorption potential.

The analysis of gases evolved from the TPD experiments by FTIR (cf. Fig. 4) confirmed the assignment of the desorption peak to naphthalene. The fact that the naphthalene desorption peak detected by FTIR, appears at temperatures higher than those shown by the DTG curves is due to the condensation of naphthalene in cold points at the interface between the TG and FTIR apparatus. Moreover, it can be inferred that naphthalene does not undergo decomposition reactions while heating and it is desorbed in a molecular state, since no other hydrocarbons were detected.

Thus we can infer that retention proceeds via dispersive interactions between the π -electron density of the polyaromatic structure of the adsorbate and the electron-rich region in the graphene layers (these occurring in the micropores). However, to explain the enhancement in loading capacity of NC450 versus NC, despite their similar porosity, the exact role of oxygen functionalities must be clarified.

It is well-known that the oxygen functionalities are mainly located at the edges of the basal planes and the entrance of the pores in activated carbons [13]. Taking this into account and being the majority of surface groups of electron-acceptor character, functionalization of the carbons withdraws π -electron density of the graphene layers. At the same time, the functionalization of the carbon also increases its polar character which, as it has been discussed before, enhances the

formation of water clusters that hinder the adsorption of naphthalene. Consequently, with the removal of oxygen, regions of higher π -electron densities (where the dispersive interactions are favored) appear, and more naphthalene molecules cover the carbon surface.

Support for the beneficial effect of microporosity in the adsorption of naphthalene was provided by the analysis of the porosity of the samples after naphthalene adsorption by means of N_2 and CO_2 adsorption isotherms (cf. Table 1). The most drastic effect was observed in the NC850 sample, particularly in the volume of narrow micropores that was reduced by 66% after adsorption. The main difference, as a result of naphthalene adsorption in this sample was the decrease in the volume of pores narrower than 1 nm (Fig. 5), indicating that naphthalene is mainly retained therein.

These results confirmed that the adsorption of naphthalene depends greatly on the pore size distribution of the adsorbent, being enhanced in those pores of narrower dimensions.

4. Conclusions

Adsorption of a non-polar polyaromatic pollutant on activated carbons with different surface and textural heterogeneities was explored, and the results confirmed that the adsorption of naphthalene strongly depends on the pore size distribution of the adsorbent, particularly narrow microporosity. The study of the textural properties of the carbons after the adsorption of naphthalene revealed that the main difference as a consequence of retention is a decrease in the volume of pores narrower than 1 nm.

However, the adsorption behavior should not be exclusively linked to the porosity of the carbons, since two carbons with identical porous network and different oxygen functionalities displayed very different naphthalene removal. This can only be explained by assuming that oxygen functionalities reduce the accessibility and affinity of naphthalene molecules to the inner pore structure via formation of hydration clusters. Consequently, the hydrophobic/hydrophilic character of the adsorbent is important, since it dominates the undesirable competitive adsorption of water. Adsorbents with a high non-polar character (i.e., low oxygen content) have proven to be more efficient for naphthalene adsorption.

Acknowledgements

The work was carried out with a financial grant from the European Coal and Steel Community (Project 7220-PR139). COA thanks the Spanish MEC for a postdoctoral fellowship (MEC EX2004-0612).

References

- [1] Directive 2000/60/EC, EU Water Framework Directive. Official Journal L 327, December 22, 2000.
- [2] Directive 96/62/EC, EU Air Quality Framework Directive. Official Journal L 309, November 27, 2001.
- [3] T.J. Bandosz (Ed.), *Activated carbon surfaces in environmental remediation*. Interface Science and Technology, vol. 7, Elsevier, New York, 2006.
- [4] A.M. Mastral, T. García, R. Marillo, M.S. Callén, J.M. López, M.V. Navarro, *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003) 155.
- [5] C.O. Ania, B. Cabal, C. Pevida, A. Arenillas, J.B. Parra, F. Rubiera, J.J. Pis, *Water Res.* 41 (2007) 333.
- [6] M. Seredych, A. Gierak, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 245 (2004) 61.
- [7] M. Seredych, V.M. Gun'ko, A. Gierak, *Appl. Surf. Sci.* 242 (2005) 154.
- [8] C.O. Ania, T.J. Bandosz, *Langmuir* 21 (2005) 7752.
- [9] D. Lozano-Castello, D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano, *Carbon* 42 (2004) 1233.
- [10] M.M. Dubinin, H.F. Stoeckli, *J. Colloid Interf. Sci.* 75 (1980) 34.
- [11] A.P. Terzyk, *J. Colloid Interf. Sci.* 268 (2003) 301.
- [12] M. Franz, H.A. Arzfat, N.G. Pinto, *Carbon* 38 (2000) 1807.
- [13] J.B. Donnet, *Carbon* 20 (1982) 267.

**Importance of the Hydrophobic Character of
Activated Carbons on the Removal of
Naphthalene from the Aqueous Phase**

C.O. Ania, B. Cabal, J.B. Parra and J.J. Pis

Reprinted from

Adsorption Science & Technology

2007 Volume 25 Number 3&4

*Multi-Science Publishing Co. Ltd.
5 Wates Way, Brentwood, Essex CM15 9TB, United Kingdom*

Importance of the Hydrophobic Character of Activated Carbons on the Removal of Naphthalene from the Aqueous Phase[†]

C.O. Ania*, B. Cabal, J.B. Parra and J.J. Pis *Instituto Nacional del Carbón, CSIC, Apartado 73, 33080 Oviedo, Spain.*

ABSTRACT: A commercial activated carbon was systematically modified by heat treatment at 450°C and 850°C to obtain a series of carbons with various oxygen contents, porous structures and surface functionalities. The carbons were used to investigate the role of adsorbent properties on the removal of naphthalene from aqueous solution. The results confirmed that the adsorption of naphthalene depended strongly on the pore-size distribution of the adsorbent. DTG analysis of the exhausted samples indicated that adsorption forces were stronger in carbons with pores of dimensions close to those of naphthalene. Functionalization of the carbon also influenced its overall adsorption capacity, with uptake being favoured in carbons of a basic nature. The hydrophilic character of the carbons gave rise to strong water competition due to increasing polarity in the adsorbents. This polarity created hydration clusters that reduced the accessibility and affinity of naphthalene molecules to the inner pore structure.

1. INTRODUCTION

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are a ubiquitous class of organic compounds which have been identified in a variety of waters and wastewaters (Douben 2003; Williams 1990). Although PAHs originate from a number of natural sources (i.e. volcanic eruptions and forest fires), a major source in the environment is anthropogenic being associated with incomplete fuel combustion processes in industrial processes, domestic heating systems, incinerators, etc. Due to their mutagenic and carcinogenic properties, PAHs constitute an important class of highly toxic environmental pollutants (Williams 1990). In recognition of this, the European Environmental Agency (EEA) has included these compounds in its list of priority pollutants to be monitored in industrial effluents (EU Directive 2000/60/EC). In addition to their toxicity, PAHs are classified as refractory compounds; they, therefore, have long-term persistence and are highly mobile in the environment, accumulating in the air, water streams, soil and food.

Several methods have been developed for the removal of PAHs from water and wastewater. These include biodegradation (Ebihara and Bishop 2002; Holma *et al.* 2002), scrubber absorption (Wu and Lee 2004), high-energy electron beam irradiation (Cooper *et al.* 2002), ozonization (Gottschalk *et al.* 2000), photo-oxidation and adsorption (Walters and Luthy 1984; Ania *et al.* 2007). However, their low biodegradability hinders their widespread removal from wastewater by biological treatment. For this reason, immediate attention to the most effective treatments for the

[†]First presented at the XXXIst Iberic Adsorption Meeting, Tarragona, Spain, September 27–29, 2006.

*Author to whom all correspondence should be addressed, E-mail: conchi@incar.csic.es.

removal of PAHs is necessary. Nowadays, adsorption onto activated carbons is one of the most attractive techniques for the removal of highly refractory compounds (Bandosz 2006), since this method has the advantage of being a low-energy-demanding process, the possibility of regeneration exists and there is a broad availability of adsorbents.

Most of the research on the adsorption of PAHs onto activated carbons has been performed from the gas phase (Mastral *et al.* 2002) whereas studies of their removal from aqueous streams have lagged somewhat behind (Walters and Luthy 1984; Seredych and Gierak 2004; Seredych *et al.* 2005; Ania *et al.* 2007). Moreover, the mechanisms for the adsorption of aromatic compounds and the role of the adsorbent characteristics are still ambiguous and remain unclear.

The main objective of the present research was to investigate the role of the porosity and surface composition of the adsorbent on the removal from the aqueous phase of naphthalene, one of the PAHs generated from industrial processes (i.e. coke ovens and iron-making) most frequently found in wastewaters. Knowledge of the principal basis for the adsorptive behaviour of PAHs onto activated carbons is critical in developing an understanding of the environmental control and environmental fate of these compounds.

For this purpose, the surface chemistry of a commercially available activated carbon was carefully modified via heat treatment at different temperatures, thereby obtaining a series of adsorbents with various oxygen contents and similar porous structures. The modification of the surface chemistry by heat treatment enables a better control of the nature of the surface functionalities removed from the carbon surface, as opposed to frequent modification via wet oxidation where different functionalities are usually randomly introduced into the carbon matrix.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Materials

A commercial granular activated carbon, C, was used as the starting material in this study. This activated carbon was kindly supplied by Norit and was obtained via the chemical activation of wood with phosphoric acid. The sample was ground, sieved and a particle size fraction of 0.71–1.0 mm was used for the experiments. Samples of the as-received carbon C were treated separately at two different temperatures (450°C and 850°C) over a period of 30 min under a nitrogen flow rate of 100 cm³/min. These treated samples will be referred to below as CHT4 and CHT8, respectively.

2.2. Characterization techniques

2.2.1. Textural and chemical characterization

Textural characterization was carried out by measuring the nitrogen (Micromeritics ASAP 2010M) and CO₂ (Micromeritics TriStar) adsorption isotherms at –196°C and 0°C, respectively. Before such measurements, the samples were outgassed overnight under vacuum at 120°C. The N₂ isotherms were used to calculate the specific surface areas (S_{BET}), total pore volumes (V_{T}) and pore-size distributions which were evaluated using density functional theory (DFT). The distribution of pores smaller than 0.7 nm (narrow microporosity) was assessed from CO₂

adsorption isotherms by applying the Dubinin–Raduskevich (DR) equation (Dubinin 1966) using 1.023 g/cm^3 as the density of adsorbed CO_2 and 0.36 as the value of the β parameter.

2.2.2. Point of zero charge (PZC)

The nature of the carbon surface was determined from the pH value corresponding to the point of zero charge (pH_{PZC}). This was measured by the mass titration method as described by Noh and Schwarz (1989) employing the following procedure. Thus, 0.25 g of granular activated carbon was dispersed in a suitable volume of distilled water and stored with constant stirring under a nitrogen atmosphere at room temperature until equilibrium was attained (ca. 48 h). Typical activated carbon/water ratios employed were 1, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14 and 16. Once equilibrium had been reached, the pH value was measured via a glass electrode. Newly distilled water was then added in order to obtain the next solid/weight fraction. The plateau in the plot of equilibrium pH versus solid weight fraction corresponded to the pH_{PZC} value of the activated carbon. The materials were further characterized by ultimate analysis.

2.2.3. X-Ray photoelectron spectroscopy (XPS)

The different types of functional groups were identified by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) using an ESCALAB MK2 (VG Instrument) apparatus equipped with an aluminium X-ray source ($\text{K}\alpha$ radiation) operating at a pressure of $6.7 \times 10^{-7} \text{ Pa}$. The C1s peak with a binding energy (BE) of 284.6 eV was used as a reference to correct the effects of sample charging.

2.2.4. Thermal analysis

Thermal analysis was carried out using a TGA92 thermogravimetric analyzer from Setaram (TG). Temperature-programmed desorption (TPD) experiments were undertaken under an argon flow rate of $50 \text{ cm}^3/\text{min}$ at a heating rate of $15^\circ\text{C}/\text{min}$, up to a final temperature of 1000°C . An Omnistar quadrupole mass spectrometer from Balzers (MS) and a Nexus infrared spectrometer from Nicolet (FT-IR) linked to the thermobalance were used for evolved gas analysis. About 35 mg of a ground carbon sample was used for each experiment.

2.2.5. Adsorption from solution

Equilibrium adsorption isotherms for the retention of naphthalene were obtained from closed batch experiments at 30°C using the bottle-point technique (Leng and Pinto 1997). Prior to such experiments, kinetic measurements were performed to determine the time necessary to attain equilibrium (ca. 3 days). Different amounts of activated carbon (ranging from 50 mg up to 1 g) were weighed accurately and placed in dark glass flasks containing 100 cm^3 of a solution of the organic compound with an initial concentration of 30 ppm. The flasks were covered with caps and shaken at 100 rpm until equilibrium was reached. Afterwards, the adsorbate concentration in the supernatant liquid was measured using a Shimadzu 2501 UV–vis spectrophotometer at a wavelength of 275.5 nm. The amount adsorbed, q_e , was calculated from the equation $q_e = (C_0 - C_e) \cdot V/m$, where C_0 is the initial concentration, C_e is the concentration of the remaining solute at equilibrium, V is the volume of the solution and m is the mass of the adsorbent. All solutions were prepared using de-ionized water.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Characterization of the as-received activated carbons

Detailed characteristics of the porous networks of the series of heat-treated carbons were obtained from gas adsorption data. Figure 1 shows the N_2 adsorption isotherms of the as-received carbon

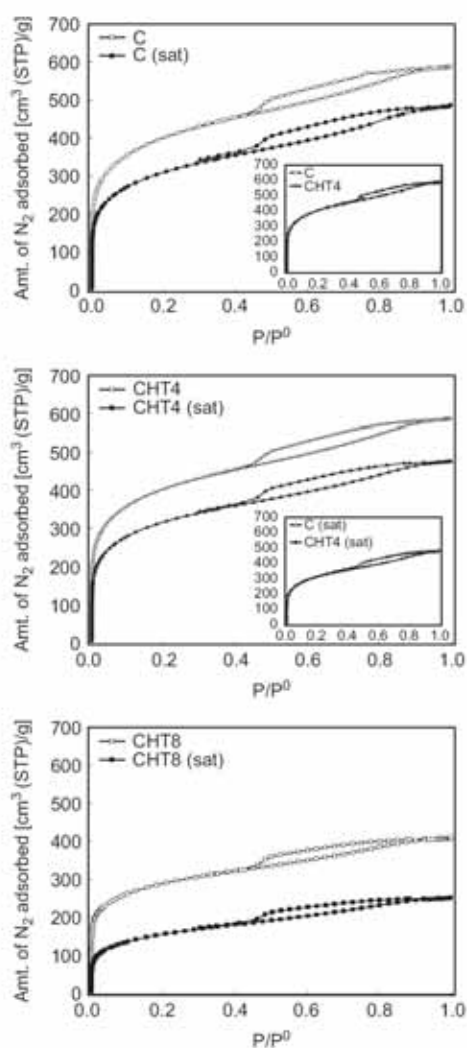


Figure 1. Nitrogen adsorption isotherms at -196°C of the carbons studied before and after (sat) naphthalene adsorption.

samples together with those obtained after naphthalene exposure [labelled with the abbreviation "(sat)"]. It will be seen that all the isotherms were of type I according to the BDDT (Brunauer–Deming–Deming–Teller) classification (Brunauer *et al.* 1940), indicating that they were microporous materials. All the isotherms also tended towards type IV in character, with a hysteresis loop in the desorption branch at relative pressures above 0.5 which was associated with capillary condensation in the mesopores. Thus, the carbons also presented a well-developed mesoporosity which remained virtually unaltered after heat treatment regardless of the temperature employed. It is interesting to note that samples C and CHT4 displayed similar N_2 adsorption isotherms, despite the former having been subjected to heat treatment at 450°C. In contrast, the amount of nitrogen adsorbed by CHT8 decreased noticeably as a consequence of the higher treatment temperature. The apparent BET surface areas were almost the same for C and CHT4 (1477 m²/g versus 1489 m²/g, respectively) whereas that for CHT8 decreased by 30% (1063 m²/g).

Figure 2 shows the pore-size distributions (PSDs) of the series of carbons obtained by application of the DFT method assuming a slit-shaped geometry for the pores. Neither the micro- nor the meso-porosity in CHT4 were different from those in the parent carbon C, although important changes were observed for the CHT8 sample. Heating at 850°C resulted in a large decrease in both the micropore and mesopore volumes (Figure 2) as well as in an increase in the average micropore size. The narrow microporosity of the carbons was further investigated by the CO_2 adsorption isotherms at 0°C (Figure 3). The data depicted show an increase in the amount of CO_2 adsorbed by the CHT8 sample, suggesting the possibility of pore opening during treatment at 850°C. This could be attributed to partial gasification of the sample as a consequence of reactions between the carbon matrix and the gases desorbed upon heating (i.e. volatile matter and other gases arising from the decomposition of the surface functionalities).

To corroborate this, the chemical changes occurring in the carbons on thermal heating were investigated using different techniques. Elemental analysis of the carbons (see data listed in Table 1) showed that heating induced a drastic reduction in the oxygen content of CHT8 (by almost 70%). The changes in the pH_{PZC} values indicate that the carbons became more basic upon heat treatment; this was not unexpected since the removal of the surface functional groups would favour acidic groups which are less stable than basic ones (Bandosz 2006).

Moreover, it is well known that most oxygen-containing functionalities decompose to CO , CO_2 and H_2O when heated (Bandosz 2006), and that the amounts evolved of these gases depend on the heat-treatment temperature. Quantification of the amounts of CO and CO_2 evolved as determined by TPD coupled to MS indicated that the amounts of gases remaining in the carbons at 850°C were very little, and that virtually all of the surface functional groups had decomposed. This supports the suggestion that a partial gasification of the samples occurred on heating, with large amounts of volatiles being evolved even though an inert atmosphere was employed. On the other hand, it should be pointed out that heating at 450°C resulted in a decrease in the oxygen content, although this occurred to a smaller extent with CHT8. Therefore, both samples possessed different surface chemistries. This is extremely important, given that both carbons C and CHT4 showed absolutely identical textural properties.

It may be inferred that major textural changes were induced in the carbons when high temperatures were applied, whereas heating under milder conditions (lower temperatures) allowed the porosity of the material to be maintained completely unaltered. Thermal treatment also brought about important changes in the chemical properties of the carbons. Most of the surface groups were gradually removed with the result that the acid–base properties of the adsorbents were changed quite considerably, the extent of such change depending on the treatment temperature. This is

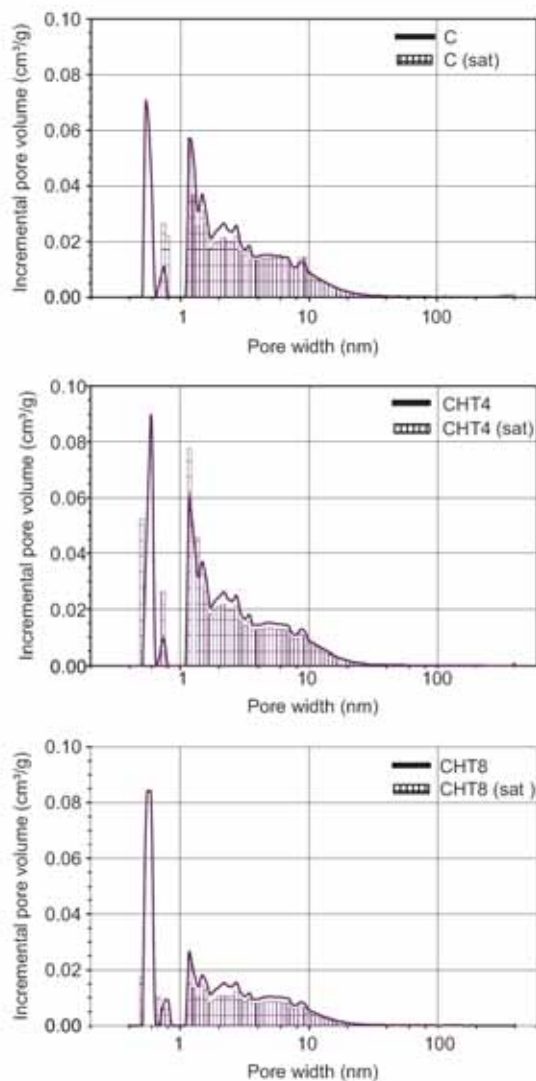


Figure 2. Pore-size distributions of the carbons before and after (sat) naphthalene exposure, obtained by applying the DFT method to the N_2 adsorption isotherms depicted in Figure 1.

a critical aspect to be considered in adsorption processes and might provide the key to understanding the role of the surface chemistry and porosity in the uptake of aromatic compounds.

The nature of the surface functionalities (type and density) was evaluated from XPS (Table 2). Deconvolution of the C1s spectra enabled the identification of several C–O bonds in different

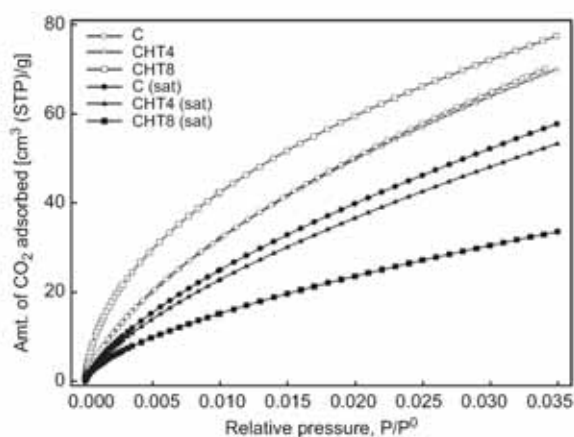


Figure 3. Carbon dioxide adsorption isotherms at 0°C of the carbons studied before and after (sat) naphthalene adsorption.

TABLE 1. Chemical Composition, PZC, and Amounts of CO and CO₂ Evolved after Heating to 1000°C in an Ar Flow

Sample	Ultimate analysis (wt%)				pH _{PZC}	CO (μmol/g)	CO ₂ (μmol/g)
	C	H	N	O			
C	83.9	2.8	0.4	12.7	3.1	1885	395
CHT4	86.8	2.4	0.5	7.6	3.5	2213	297
CHT8	92.2	0.9	0.6	3.9	7.8	911	152

TABLE 2. Data Obtained by Fitting the C1s Core Level Spectra of the Series of Carbons

	BE position (eV)	C	CHT4	CHT8
C=O (wt%)	287.3	1.84	2.15	—
C—O (wt%)	285.5	6.88	6.05	4.33
COOH (wt%)	289.2	1.30	—	—

environments which may be assigned to the various oxygen-containing functionalities (Moulder *et al.*, 1992; Terzyk 2001). The results are listed in Table 2. The raw carbon C presented a wide variety of functionalities, including quinones, phenolic-type groups and carboxylic groups. This agreed well with its acidic nature as confirmed by the low value of pH_{PZC}. As expected, the functionalities were removed on heating the samples. Analysis of the spectrum of CHT4 indicated

that, in this case, all the carboxylic groups had been removed from the carbon, while quinones and phenolic groups were still present in the carbon matrix. Further increase in temperature resulted in the removal of almost all the functionalities. These results are in good agreement with the stability of these groups. Thus, it is well known that -COOH groups are the most labile and would be expected to decompose at temperatures in the range $300\text{--}400^\circ\text{C}$, while quinone and phenol/ether-type structures are stable up to $600\text{--}700^\circ\text{C}$.

3.2. Adsorption from the aqueous phase

Figure 4 illustrates the experimental naphthalene adsorption isotherms on the as-received and thermally modified carbons. The data for the three samples depicted all exhibit a marked *plateau* at high equilibrium concentrations of the adsorbate; this is characteristic of systems where the saturation limit of the carbon has been attained.

The isotherms depicted all exhibit different shapes, suggesting different adsorption regimes. For example, samples C and CHT4 showed isotherms that were somewhat S-type in shape according to the classification of Giles *et al.* (1960), as opposed to the L-type shape exhibited by the CHT8 sample. Whilst the latter shape is characteristic of systems where no strong competition occurs with the solvent for active adsorption sites (strong adsorbate–adsorbent interactions), the S-type character of the isotherms for the C and CHT4 samples indicates that solvent competition was more important in these cases. This is more obvious in the data for sample CHT4, where the initial downward curvature of the data was followed by a *plateau* and then the start of a final upsweep. It should be pointed out that S-type isotherms are characteristic of weak adsorbate–adsorbent interactions, which leads to limited adsorption at relatively low adsorbate

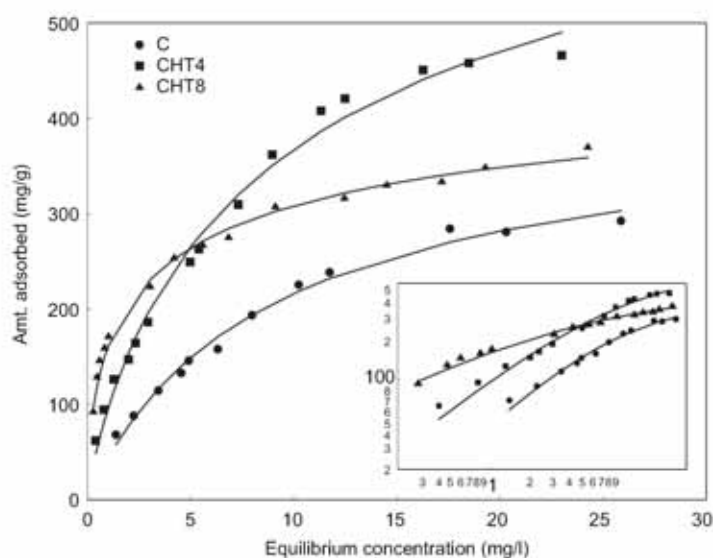


Figure 4. Equilibrium adsorption isotherms of naphthalene at room temperature on the as-received and modified activated carbons. The inset shows the data plotted on a log–log scale.

concentrations (Giles *et al.* 1960). It is possible that, in the case of sample CHT4, the large textural development of the carbon may have somewhat masked the S-type character of the isotherm since this latter type of isotherm is usually observed for non-porous adsorbents such as clays. Thus, it would appear that water might have interfered with the removal of naphthalene, either by competing for the same adsorption places or by inhibiting the accessibility of naphthalene probes to the active sites on the carbon.

This observation becomes more evident when the isotherms are plotted on a log-log scale. Such a plot is also depicted in Figure 4 from which it can be seen that the isotherms for the C and CHT4 samples are parallel, whereas those of CHT8 and CHT4 intersect at low solution concentrations thereby confirming the presence of two adsorption regimes. Retention was low in CHT4 at low equilibrium concentrations ($C_e < 5$ ppm). However, as more sites in the substrate were filled ($C_e > 5$ ppm), it became increasingly difficult for a solvent molecule to compete for the adsorption sites or to find vacant sites. As a consequence, fresh naphthalene molecules were adsorbed and thereby contributed to the upsweep in the isotherm at high solution concentrations. For CHT8, its hydrophobic character minimized such solvent competition, as seen by the L-type isotherm displayed. Above the intersection point, this carbon exhibited a smaller adsorption capacity than that attained in CHT4. However, the saturation limit was reached faster, indicating that the active sites of the carbon were filled.

If account is taken of the textural and chemical changes occurring in the carbons upon thermal treatment at different temperatures, the behaviour towards naphthalene retention must be related to both the hydrophobic/hydrophilic nature of the carbons and their textural characteristics. Moreover, this effect depends on the range of equilibrium concentration considered in the isotherms. Similar observations have been reported for the adsorption of aromatic compounds (Walters and Luthy 1984; Terzyk 2003).

The decrease in the oxygen content of CHT4 relative to C resulted in an important increase in naphthalene uptake over the whole concentration range (generation of parallel isotherms). This demonstrates that naphthalene adsorption was enhanced by hydrophobic adsorbents. This result contrasts with those reported in the literature (Seredych and Gierak 2004; Seredych *et al.* 2005) which showed a positive enhancement of naphthalene uptake on synthetic carbons oxidized with 6 M HNO_3 . In these cases, the observed behaviour could have been related to the pore size of the oxidized carbon, irrespective of its theoretical surface chemistry which was not reported.

However, when the adsorption behaviours of CHT4 and CHT8 samples are compared it is necessary to consider the two regimes separately. Below the intersection point (i.e. at large adsorbent doses or low solution concentrations), adsorption followed the trend $C < \text{CHT4} < \text{CHT8}$ which may be linked to the acid-base nature of the adsorbents. The more basic the carbons, the greater the adsorption of naphthalene. Thus, when the carbon becomes strongly basic (most of the surface functionalities removed), the adsorption isotherm becomes L-type thereby indicating that stronger interactions occur between the carbon and the adsorbent.

Beyond the intersection point (i.e. at high solution concentrations), adsorption follows the trend $\text{CHT4} > \text{CHT8}$, which should be linked to the textural characteristics of the carbons. It should be remembered that CHT8 exhibited a low surface area and pore volume, irrespective of its larger narrow micropore volume (as evaluated by the CO_2 adsorption isotherms) relative to the CHT4 sample. Consequently, although CHT8 was the more basic, its porosity dramatically diminished on thermal treatment. Moreover, the saturation limit was attained more rapidly for this activated carbon sample than for any other, indicating that the active sites were completely filled. It would appear, therefore, that CHT8 presented a smaller number active sites for naphthalene removal.

with these sites be rapidly completely filled; thus, this carbon presented a lower overall naphthalene capacity than the CHT4 sample.

Since the naphthalene molecule is non-polar, one would expect adsorption to be linked exclusively to the porosity of the carbons, making a mechanism based on dispersive interaction the most plausible for adsorption. However, this assumption on its own is insufficient to explain why two carbons with identical porous networks (C and CHT4) displayed different extents of naphthalene removal. To understand this issue, it is necessary to reconsider the effect of functionalization on the forces responsible for the adsorption process.

Naphthalene molecules are believed to interact with the carbon surface due to their polyaromatic structure, involving dispersive interactions with the π -electron-rich regions located in the graphene layers of the carbons. Why adsorption decreases upon functionalization can be explained by two possible theories.

The first is based on the reduction in the affinity of the adsorbent for the non-polar naphthalene molecules due to presence of the surface groups. When oxygen-containing groups occur at the edges of the graphene layers, a part of the π -electron density of the graphene layers is withdrawn due to the electronegativity of oxygen. As a result, the strength of the dispersive interactions decreases and fewer naphthalene molecules are adsorbed onto the carbon surface. This mechanism would explain the increase in uptake of CHT4 relative to the C sample; although both exhibited similar textural characteristics, sample CHT4 possessed the higher oxygen content.

The second hypothesis involves the role of solvent competition, which arises from the non-negligible competition of water in carbons of high oxygen content. The hydrophobic/hydrophilic nature of an activated carbon is linked to its oxygen content. In other words, carbons possessing a large amount of oxygen exhibit quite pronounced polarity so that water may be adsorbed preferentially. Water can be adsorbed by means of hydrogen bonding on oxygen-containing functional groups, followed by clustering of additional water molecules at these sites (Pan and Jaroniec 1996; Müller and Gubbins 1998). Accessibility of the pollutant to the inner pore structure (where the active sites for adsorption are located) may be prevented since polar groups are mainly located at pore entrances (Donnet 1982). This is corroborated by the mechanism based on dispersive interactions with the graphene layers.

The hydrophobic nature of CHT8 should minimize solvent competition. Hence, the affinity of this adsorbent for naphthalene molecules should be higher and the carbon should present stronger forces of adsorption than its counterparts C and CHT4.

To further corroborate these assumptions, the nature of these interactions between the adsorbate and the adsorbents was explored by thermogravimetric analysis of the exhausted samples. The desorption profiles of the samples are shown in Figure 5. These plots were normalized by subtracting the corresponding profiles for the raw carbons, thereby avoiding any misinterpretation of the peaks associated with the decomposition of the surface functionalities. Two peaks were observed in all cases regardless of the type or amount of surface groups, suggesting that naphthalene adsorption proceeded via the same adsorption mechanism for the three samples studied. The first peak, centred at ca. 100°C, was assigned to water desorption while the second peak, centred at ca. 400°C, was attributed to naphthalene desorption. The assignment of this latter desorption peak to naphthalene was confirmed by analyzing the gases evolved during TPD by an FT-IR detector coupled to the TPD analyzer.

It is interesting to note that naphthalene was evolved at the same temperature for both samples C and CHT4, thereby indicating that the same adsorption forces were involved with both carbons. However, this peak was shifted to higher temperatures for CHT8, again consistent with the contention that the forces responsible of adsorption were stronger in CHT8 than in CHT4.

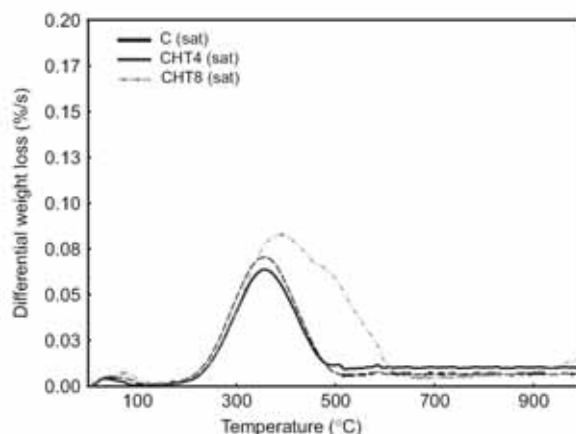


Figure 5. Normalized DTG plots obtained under argon for samples after naphthalene adsorption (sat).

This observation also confirmed that the active sites were those micropores whose sizes were close to that of the naphthalene molecule [0.7×0.4 nm, as evaluated by molecular simulation (Kao and Allinger 1977)]. Since the naphthalene molecule is flat, this preferential orientation (enabling dispersive interactions) will lead to the adsorption potential being maximized in pores of smaller dimensions, i.e. those of narrow microporosity. This interpretation agrees well with the fact that the desorption peak appeared at higher temperatures for CHT8. Moreover, despite possessing the most adequate pores for maximizing the adsorption forces, the overall retention of naphthalene by CHT8 was lower than by CHT4. This is because the latter had the lower pore volume and hence saturation of the active sites was attained rapidly.

Support for the importance of microporosity (and particularly narrow microporosity) in the adsorption of naphthalene was provided by an analysis of the porosity of the samples after naphthalene adsorption via N_2 and CO_2 adsorption isotherms (cf. Figures 1–3). Before the measurement of any isotherms, the samples were outgassed under vacuum overnight at 120°C in order to avoid any partial removal of the retained naphthalene during the outgassing procedure. The most drastic effect was observed with the CHT8 sample, where the volume of the narrow micropores was reduced by 66% after naphthalene uptake. The main difference observed as a result of naphthalene adsorption in this sample was the decrease in the volume of pores narrower than 1 nm (Figure 2), confirming that the naphthalene were mainly retained therein. These results confirmed that the adsorption of naphthalene depended greatly on the pore-size distribution of the adsorbent, being enhanced in pores with narrow dimensions.

4. CONCLUSIONS

The retention of naphthalene on activated carbons with different surface and textural heterogeneities was investigated. The results confirmed that adsorption depended strongly on the pore-size distribution of the adsorbent, with micropores being the active sites for adsorption. DTG analyses of the exhausted samples showed that the adsorption forces were stronger in those

carbons whose pores had dimensions equal or close to those of the target probe. These results were supported by studies of the textural properties of the carbons after naphthalene exposure, which revealed that the main difference arising from the retention of naphthalene was associated with pores which were narrower than 1 nm.

Functionalization of the carbon surface strongly influenced the overall adsorption capacity of the carbons, since two carbons with identical porous networks but different oxygen functionalities displayed very different extents of naphthalene removal. On the one hand, retention of naphthalene was favoured in carbons of a basic nature (i.e. of a highly non-polar character). The presence of oxygen functionalities diminished the extent of the dispersive interactions due to the electron-acceptor nature of the surface groups. On the other hand, the hydrophilic character of the carbons could have given rise to strong water competition for available adsorption sites. Water would be adsorbed on the polar groups on the carbon surfaces, generating hydration clusters that reduced the accessibility and affinity of naphthalene molecules to the inner pore structure. Consequently, the hydrophobic/hydrophilic character of the adsorbent is important, since it controls any undesirable competitive adsorption of water.

ACKNOWLEDGEMENTS

We thank Dr. Béguin for kindly providing XPS. C.O.A. thanks the CSIC I3P Program, co-financed by the European Social Fund, for a postdoctoral contract.

REFERENCES

- Ania, C.O., Cabal, B., Pevida, C., Arenillas, A., Parra, J.B., Rubiera, F. and Pis, J.J. (2007) *Water Res.* **41**, 333.
- Bandosz, T.J. (Ed) (2006) "Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation", *Interface Science and Technology*, Vol. 7, Elsevier, New York.
- Brunauer, S., Deming, L.S., Deming, W.E. and Teller, E. (1940) *J. Am. Chem. Soc.* **62**, 1723.
- Byrne, J.F. and Marsh, H. (1995) in *Porosity in Carbons: Characterization and Application*, Patrick, J.W. (Ed), Edward Arnold, London.
- Cooper, W.J., Nickelsen, M.G., Green, R.V. and Mezyk, S.P. (2002) *Radiat. Phys. Chem.* **65**, 571.
- Donnet, J.B. (1982) *Carbon* **20**, 267.
- Douben, P.E.T. (Ed) (2003) "PAHs: An Ecotoxicological Perspective", *Ecological & Environmental Toxicology Series*, John Wiley & Sons, New York.
- Dubinin, M.M. (1966) *Chem. Phys. Carbon* **2**, 51.
- Ebihara, T. and Bishop, P.L. (2002) *J. Environ. Eng.* **128**, 505.
- EU Directive 2000/60/EC (2000) "EU Water Framework Directive", *Official Journal L* 327 (22 December).
- Giles, C.H., MacEwan, T.H., Nakhwa, S.H. and Smith, D. (1960) *J. Chem. Soc.* 3973.
- Gottschalk, C., Libra, J.A. and Saupe, A. (2000) in *Ozonation of Drinking Water and of Wastewater*, Wiley-VCH, New York.
- Holma, H.Y.N., Nieman, K., Sorensen, D.L., Millar, C.C., Martin, M.C., Borch, T., McKinny, W.R. and Sims, R.C. (2002) *Environ. Sci. Technol.* **36**, 1276.
- Kao, J. and Allinger, N.L. (1977) *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 975.
- Leng, C. and Pinto, N.G. (1997) *Carbon* **35**, 1375.
- Mastral, A.M., García, T., Callén, M.S., Murillo, R., Navarro, M.V. and López, J.M. (2002) *Fuel Process. Technol.* **77/78**, 373.
- Moulder, J.F., Stickle, W.F., Sobol, P.E. and Bomben, K.D. (1992) *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer, Eden Prairie, MN, U.S.A.

Naphthalene Removal from the Aqueous Phase

167

- Müller, E.A. and Gubbins, K.E. (1998) *Carbon* **36**, 1433.
Noh, J.S. and Schwarz, J.A. (1989) *J. Colloid Interface Sci.* **130**, 157.
Pan, D. and Jaroniec, M. (1996) *Langmuir* **12**, 3657.
Seredych, M. and Gierak, A. (2004) *Colloids Surf. A* **245**, 61.
Seredych, M., Gunko, V.M. and Gierak, A. (2005) *Appl. Surf. Sci.* **242**, 154.
Terzyk, A.P. (2001) *Colloids Surf. A* **177**, 23.
Terzyk, A.P. (2003) *J. Colloid Interface Sci.* **268**, 301.
Walters, R.W. and Luthy, R.G. (1984) *Environ. Sci. Technol.* **18**, 395.
Williams, P.T. (1990) *J. Inst. Energy* **63**, 22.
Wu, C.-C. and Lee, W.-G. (2004) *J. Environ. Eng.* **130**, 276.

Adsorption (2008) 14: 343–355
 DOI 10.1007/s10450-007-9096-3

Naphthalene adsorption on activated carbons using solvents of different polarity

C.O. Ania · B. Cabal · J.B. Parra · A. Arenillas ·
 B. Arias · J.J. Pis

Received: 30 April 2007 / Revised: 28 September 2007 / Accepted: 20 December 2007 / Published online: 11 January 2008
 © Springer Science+Business Media, LLC 2008

Abstract The hydrophobic-hydrophilic character of a series of microporous activated carbons was explored as a key factor in competitive adsorption of a non-polar compound from liquid phase. The selectivity of the carbon surface towards naphthalene was explored by performing the adsorption isotherms in water, cyclohexane and heptane. Solvent polarity and adsorbent hydrophobic character were found to strongly influence the adsorption capacity of naphthalene. In aqueous media, despite the non-polar character of the adsorbate, surface acidity lowered adsorption capacity. This is attributed to the competition of water from the adsorption sites, via H-bonding with surface functionalities and the formation of hydration clusters that reduce the accessibility and affinity of naphthalene to the inner pore structure. In organic media the uptake decreased due to competition of the hydrophobic solvent for the active sites of the carbon and to solvation effects. This competitive effect of the solvent is minimized in oxidized carbons as opposed to the trend obtained in aqueous solutions. The results confirmed that although adsorption of naphthalene strongly depends on the narrow microporosity of the adsorbent, competitive adsorption of the solvent for the active sites becomes important.

Keywords Hydrophobicity · Surface polarity · Organic solvents · Naphthalene · Adsorption

Abbreviations

S_{BET}	Apparent specific surface obtained from the nitrogen adsorption data at -196°C by the BET model ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
p	Pressure
p_0	Saturation pressure
V_{MICRO}	Micropore volume, obtained from the nitrogen adsorption data at -196°C , by the t -plot method ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
V_{MESO}	Mesopores volume, obtained from the nitrogen adsorption data at -196°C , by the t -plot method ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
V_{TOTAL}	Total pore obtained from the nitrogen adsorption at -196°C , and evaluated at $p/p_0 \sim 0.95$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
pH_{PZC}	pH of the point of zero charge (pH units)
q	Amount of naphthalene adsorbed (mg g^{-1})
q_e	Amount of naphthalene adsorbed at equilibrium (mg g^{-1})
C	Solution concentration (mg L^{-1})
C_0	Initial solution concentration (mg L^{-1})
DR	Dubinin-Radushkevich method
S_{EXT}	External surface area, obtained from the nitrogen adsorption data at -196°C , by the t -plot method ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
S_{MICRO}	Microporous surface area, obtained from the nitrogen adsorption data at -196°C , by the t -plot method ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)

1 Introduction

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) constitute an important class of highly toxic environmental pollutants, which are metabolized into derivatives capable of reacting with

C.O. Ania (✉) · B. Cabal · J.B. Parra · A. Arenillas · B. Arias ·
 J.J. Pis
 Instituto Nacional del Carbón (CSIC), Apdo 73, 33080 Oviedo,
 Spain
 e-mail: conchi@incar.csic.es

DNA to promote mutagenic and carcinogenic responses (Williams 1990). In recognition of their high mobility and long persistence in the environment, the World Health Organization has recommended a limit for PAH in drinking water (WHO 2006), and the European Environmental Agency (EEA) has included these compounds in its list of priority pollutants to be monitored in industrial effluents (Directive 2000/60/EC). Despite this, they have been identified in a variety of waters and wastewaters (Douben 2003; Williams 1990) since they are associated to a number of industrial sources such as incomplete fuel combustions and cokemaking. As a consequence of their low biodegradability, adsorption on activated carbons is nowadays one of the most attractive techniques for the removal of PAH from wastewater. In this work we report the removal of naphthalene from liquid phase on activated carbon. This compound was chosen as a representative PAH in our study, given that it is one of the most frequently found in wastewater from industrial activities.

Although activated carbon has been widely used as an adsorbent in environmental remediation for a long time, investigation of the mechanisms of adsorption of aromatic compounds and the role of the characteristics of the adsorbent are still ambiguous and remain unclear (Walters and Luthy 1984; Seredych et al. 2004, 2005; Ania et al. 2007a, 2007b).

For a given activated carbon, it is considered that the capacity and rate of adsorption depend on the nature of the adsorbed molecule. In general, non-polar compounds are retained due to dispersive forces, whereas the adsorption of polar compounds involves specific interactions via oxygen species present at the surface (Radović et al. 2000). As the carbon surface is hydrophobic in nature, it is generally accepted that dispersive forces have a predominant effect. However, at the solid/liquid interface the mechanism of adsorption becomes quite complex. Besides the expected adsorbate-adsorbent interactions, one must consider the likely solvent-adsorbate and solvent-adsorbent interactions that arise when the liquid phase is not a pure compound but a solution.

Contrary to gas phase adsorption, investigations on the effect of water competitive adsorption on liquid phase are very scarce (Pires et al. 2003; Ahnert et al. 2003; Ania et al. 2007a, 2007b). In an aqueous medium, the presence of even relatively small amounts of oxygen groups on the carbon can affect its surface properties, in terms of polarity and/or hydrophilic character; as a result, water may be readily adsorbed on the carbon surface and non-cooperative adsorption arises due to occupancy of active sites of adsorption by water clusters (Müller and Gubbins 1998; Pan and Jaroniec 1996). Thus, the preferential adsorption of the targeted probe can be significantly suppressed by competitive retention of a second component. In other words, adsorption capacity and adsorption selectivity can be dominated by the

hydrophobic character of the adsorbent and the interactions with the solvent.

The goal of this study was to understand the competitive adsorption between naphthalene and water in aqueous medium on porous carbons. Our purpose is to demonstrate that, even in the case of a non-polar adsorbate, the hydrophilic nature of the carbon surface becomes critical when adsorption is carried out from aqueous solutions, due to the specific interactions of bulk water with the carbon surface (via hydrogen-bonding). To this aim, the adsorption capacity of naphthalene was evaluated using solvents with different polarity, ranging from high (water) to low dielectric constants (cyclohexane and heptane). Using combinations of organic solvents and solutes and carbons with different amounts of surface oxygen groups, the effects of carbon surface polarity on the adsorption of a non-polar aromatic compound (naphthalene) was determined.

2 Experimental

Activated carbons A commercial activated carbon-B-, obtained from physical activation of coal was used as starting material. A series of carbons with a similar porous structure but different surface chemistry was prepared by wet oxidation with nitric acid at different concentrations (20 and 60%) and ammonium persulfate as described elsewhere (Ania et al. 2004). The samples will be referred to in the text as BN20, BN60 and BS, respectively. After oxidation, the samples were washed and dried at 110 °C overnight. Before the experiments, the samples were ground, sieved and a particle size fraction of 0.71–1.0 mm was used. The ultimate analyses of the carbons are summarized in Table 1.

Textural and chemical characterization Textural characterization was carried out by measuring the N_2 (Micromeritics ASAP 2010M) adsorption isotherms at -196°C , respectively. Before the experiments, the samples were outgassed under vacuum at 120°C overnight. The N_2 isotherms were used to calculate the specific surface area, S_{BET} , total pore volume, V_{TOTAL} , and micropore and mesopore volumes, which were evaluated by means of the t -plot method using a nonporous carbon-coated silica (Sooty Silica) as reference material (Carrott et al. 1987). Pore size distribution functions were also calculated using the DFT model and slit-shape pore geometry. Further characterization was performed by means of ultimate analysis and the point of zero charge (pH_{PZC}), as indicated elsewhere (Ania et al. 2007a).

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) The different types of functional groups were identified by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) in an ESCALAB MK2 (VG-Instrument) apparatus equipped with an X-ray aluminum source (K_{α} radiation) operating at 6.7×10^{-7} Pa. To correct the effects of sample charging the C1s peak with a binding energy (BE) of 284.6 eV was used as reference.

Table 1 Chemical and textural parameters of the series of activated carbons, evaluated from the *t*-plot method applied to the N₂ adsorption isotherms at −196 °C

	S_{BET} [m ² g ^{−1}]	S_{MICRO} [m ² g ^{−1}]	S_{EXT} [m ² g ^{−1}]	V_{TOTAL} [cm ³ g ^{−1}]	V_{MICRO} [cm ³ g ^{−1}]	V_{MESO} [cm ³ g ^{−1}]	pH _{PZC}	O [wt. %]
B	1156	934	73	0.646	0.433	0.186	9.0	2.0
BS	1048	790	53	0.559	0.403	0.133	2.4	12.5
BN20	1003	737	49	0.532	0.377	0.129	3.5	11.3
BN60	843	645	40	0.447	0.325	0.106	2.4	18.6

Thermal analysis Thermal analysis was carried out using a TGA92 thermogravimetric analyzer from Setaram (TG). Temperature programmed desorption (TPD) experiments were carried out under a nitrogen flow rate of 50 cm³ min^{−1}, at a heating rate of 15 °C min^{−1}, up to a final temperature of 1000 °C. For each experiment, about 35 mg of a carbon sample was used.

Adsorption from solution Equilibrium adsorption isotherms for the retention of naphthalene were obtained from close batch experiments using the bottle-point technique (Leng and Pinto 1997). Adsorption isotherms were generated at 30 °C using water, cyclohexane or heptane as the solvents. Previously, kinetics measurements had been performed to determine to time need to reach equilibrium in each case (ca. 10, 7 and 3 days for cyclohexane, heptane and water, respectively). Different amounts of activated carbon were accurately weighed and placed in dark glass flasks containing a constant volume of a solution of the organic compound of initial concentration 30 ppm w/v. The flasks were covered with caps and shaken at 100 rpm until equilibrium was reached. Afterwards, the adsorbate concentration in the supernatant liquid was measured on a Shimadzu 2501 UV-Vis spectrophotometer at the corresponding wavelength. The amount adsorbed, q_e , was calculated from the equation $q_e = (C_0 - C_e) \cdot V/m$, where C_0 is the initial concentration, C_e the remaining concentration after equilibrium, V is the volume of the solution and m the mass of the adsorbent.

3 Results and discussion

Textural properties and chemical composition of the modified samples Detailed characteristics of the pore structure of the series of modified carbons are presented in Table 1. A deep discussion about the effect of the oxidation treatment on the textural properties of the activated carbons has been previously reported (Ania et al. 2007b). Briefly, oxidation in mild conditions (i.e., persulfate -BS- and 20% nitric acid -BN20-) showed a slight decrease in nitrogen uptake, as compared to the initial counterpart, indicating minor modification in the pore volume and pore sizes. The apparent surface areas of these samples decreased by 9 and 13%, respectively, whereas the volume of total micropores accessible to

the nitrogen probe decreased by 13 and 18%, respectively. By contrast, this decrease reached 27% in the sample treated under the most aggressive conditions of concentrated nitric acid (BN60). The changes are more remarkable in the microporosity, suggesting the creation of new porosity upon oxidation.

A detailed analysis of the textural features was performed by calculating the pore size distribution functions from the N₂ adsorption isotherms (Fig. 1). It can be observed that the changes induced in the samples affected both the micro and mesoporosity. Oxidation brought about a widening of the microporosity whereas mesoporosity remaining somewhat constant. These results suggest an effect of open porosity with oxidation in the micropore range. This issue has been deeply discussed in a previous work (Ania et al. 2007b).

The changes in surface chemistry after oxidation and the nature of the functionalities created were studied by different techniques (i.e., point of zero charge -pH_{PZC}- and chemical analysis) and the results are summarized in Table 1. As expected, the oxidized samples become more acidic (lower pH_{PZC} values) indicating that the majority of the functionalities created are of an acidic nature. It should be underlined that BS presented an almost 1.5 times smaller oxygen content than BN60, despite their similar pH_{PZC} values. This is indicative of differences between the nature of the surface oxygen groups created in samples BS and BN60. That is, oxidation in mild conditions (i.e., ammonium persulphate) created groups of a stronger acidic character in the carbon (i.e., carboxylic acids) whereas the use of concentrated nitric acid gave rise to larger amounts of functionalities (possible phenolic groups) of a weaker acidic nature.

The nature of the surface functionalities (type and density) was evaluated from XPS. The deconvolution of the C1s spectra enabled the identification of several C-O bonds in different environments, which can be assigned to the various oxygen-containing functionalities according to the literature (Moulder et al. 1992; Terzyk 2001). The results are compiled in Table 2. The raw carbon B presented a low density and variety of oxygenated groups, which is in good agreement with its basic nature, also confirmed by ultimate analysis and the high value of pH_{PZC}. As expected, the oxidation of the carbon generated a series of adsorbents

Fig. 1 Pore size distribution functions of the modified carbons, obtained from the DFT method applied to the N_2 adsorption isotherms at -196°C

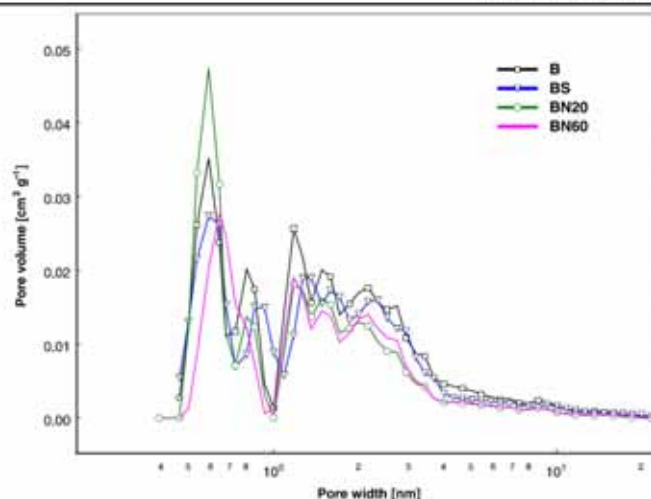


Table 2 Data obtained by fitting the C1s core level spectra of the series of modified carbons

Surface groups Assignment	BE position [eV]	B [% wt.]	BS [% wt.]	BN20 [% wt.]	BN60 [% wt.]
Phenolic, etheric (C-O-)	285.5–285.9	3.6	5.3	5.3	4.3
Carbonyl, quinone (C=O)	287.0–287.3	–	2.1	2.0	1.7
Carboxyl, ester (COO)	288.7–289.5	–	3.2	1.5	3.2
Amount O _{org}	–	3.6	12.4	10.2	13.8

with a wide variety of functionalities, including quinones, phenolic-type and carboxylic groups. The data indicate that acidic nature of the carbons (i.e. BS and BN60) after oxidation is attributable to large amounts of carboxylic groups. Phenol-like functionalities are also increased upon oxidation to a large extent. These results are in good agreement with those obtained from complementary techniques, previously reported (Ania et al. 2007b).

In sum, we have successfully modified the surface chemistry of an activated carbon by using different oxidizing agents, obtaining a series of adsorbents with a similar porous structure but different surface chemistry.

Adsorption of naphthalene from solutions The adsorption capacity of naphthalene was evaluated using solvents with different polarity, ranging from high (water) to low dielectric constants (cyclohexane, heptane). Using combinations of organic solvents and carbons with different surface heterogeneities allows to investigate the effect of carbon sur-

face polarity on the competitive adsorption of a non-polar aromatic compound (naphthalene).

The octanol-water distribution coefficient K_{ow} was used as a comparative quantitative measure of the hydrophobicity of the solute and solvents. According to tabulated data from the literature (Grasselli 1991) values for cyclohexane and heptane are 2200 and 31,623, respectively, whereas the K_{ow} for naphthalene is about 2200–2800.

The free energy of solvation (ΔG_{solv}) was also used as an index for analyzing the solvent-adsorbate interactions. According to literature, the values of ΔG_{solv} are -10.04 , -30.01 and -31.84 kJ/mol for water, cyclohexane and heptane, respectively (Kravtsov et al. 2007; Delgado et al. 2006; Medonald et al. 1997).

Figure 2 illustrates the experimental naphthalene adsorption isotherms on the series of modified carbons in the different solvents studied. As stated elsewhere (Pires et al. 2003) the shape of the adsorption isotherms is one of the most direct manifestation of the hydrophobic-hydrophilic properties of a given material. Bearing in mind this statement, first

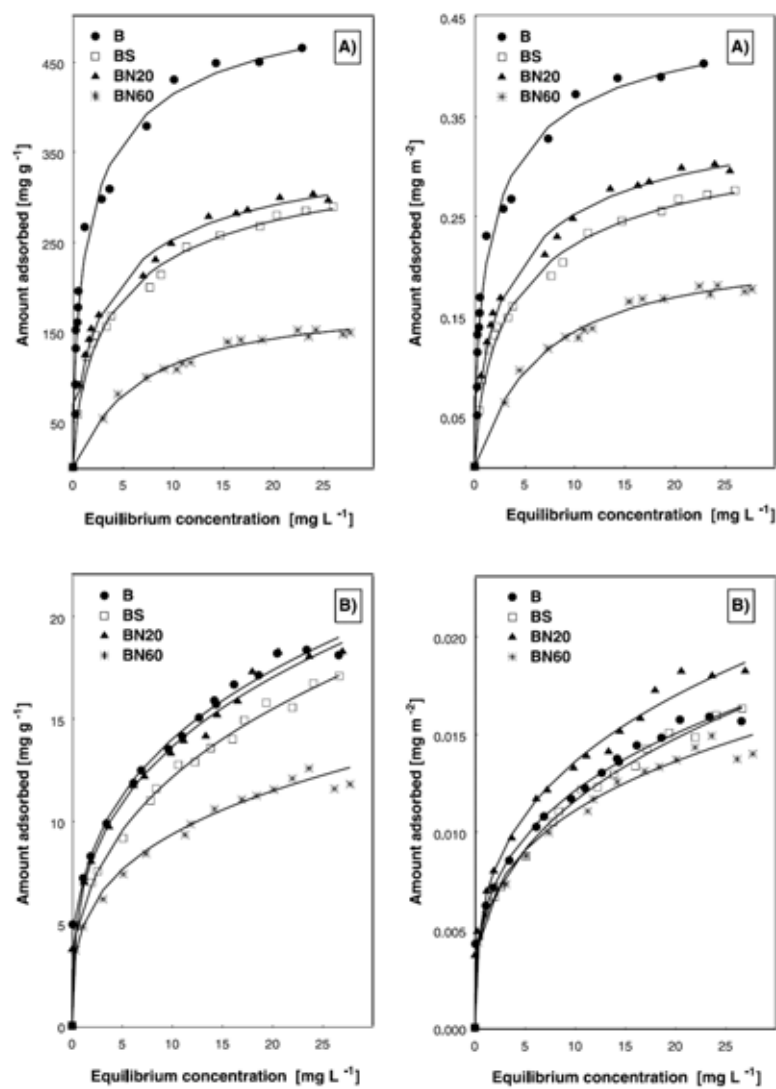


Fig. 2 Adsorption isotherms of naphthalene from (A) water, (B) cyclohexane and (C) heptane on the series of activated carbon studied. For clarity, naphthalene uptake is expressed both in terms of mg adsorbed per gram of adsorbent [mg g^{-1}] and normalized versus the surface area of the carbons [mg m^{-2}]

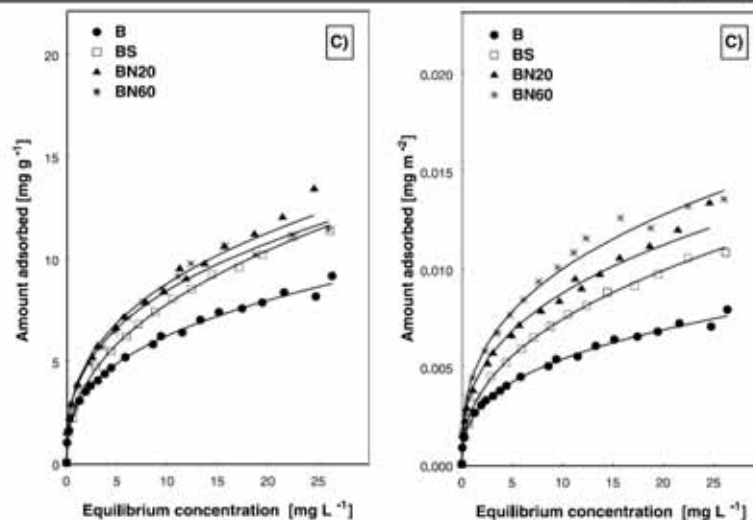


Fig. 2 (Continued)

useful information inferred from direct observation of the experimental isotherms, revealed that they present different shapes, suggesting different regimes of adsorption with the solvents.

For instance, isotherms in water showed the typical L-type shape (concave curvature at low equilibrium concentrations) according to the Giles classification (Giles et al. 1960), characteristic of systems where the adsorbate presents a high affinity towards the adsorbent. It should be pointed out that the curvature (i.e., L-type character) becomes less pronounced with increasing the carbon polarity. This indicates that as the hydrophilic nature of the carbon increases, the affinity of naphthalene for the adsorbent decreases. At converse, the isotherms in organic solvents media showed somewhat less L-type character regardless the carbon, suggesting a strong competition of the solvent for the active sites of adsorption. This is in good agreement with initial expectations for adsorption from strong hydrophobic organic solutions.

In order to obtain the maximum adsorption capacity at equilibrium, experimental isotherms in the three solvents were fitted to classical Freundlich (F) and Langmuir (L) models. The results are compiled in Table 3, along with the fitting parameters and correlation coefficients. Adsorption from aqueous phase showed a rather good agreement with both models, although a different behaviour was obtained

for the more hydrophobic cyclohexane and heptane. In both cases, good correlation coefficients were obtained when data was fitted to the Freundlich model, whereas the Langmuir theory did not fit adequately the experimental data, as revealed by the poor correlation coefficients. These results must be explained in terms of the different assumptions of both models.

Langmuir theory (1918) is based on the assumption that all adsorption sites are equally "active", the surface is energetically homogenous and that a monolayer surface coverage is formed with no interactions between molecules adsorbed. On the other hand, the Freundlich model (1926) is an empirical equation that was originally developed to overcome some limitations of the Langmuir theory, by taking into account the surface heterogeneity and that there might exist intermolecular interactions between the adsorbate molecules. Hence, in aqueous media, good agreement with Langmuir equation indicates that the saturation limit is attained, which is also supported by the shape of the isotherms. In organic media, the adsorption capacity is long too far from the saturation limit, therefore the Langmuir model cannot explain the trend observed.

This is attributed to the large adsorbate-solvent affinity in the organic solvents, as confirmed from the ΔG_{soln} values. For instance, the free energy of solvation for naphthalene in cyclohexane and heptane is three times lower than in wa-

Adsorption (2008) 14: 343–355

349

Table 3 Fitting parameters of the experimental naphthalene isotherms to the Freundlich and Langmuir approaches

	B			BS			BN20			BN60		
	W	Cy	hp	W	Cy	hp	W	Cy	hp	W	Cy	hp
Freundlich (F) approach												
K_F [mg g ⁻¹]	221	7	3	100	6	3	119	7	4	41	5	4
n	0.26	0.31	0.36	0.35	0.34	0.42	0.31	0.31	0.36	0.42	0.29	0.38
R^2	0.976	0.994	0.997	0.963	0.994	0.995	0.979	0.994	0.991	0.934	0.992	0.994
Langmuir (L) approach												
Q_m [mg g ⁻¹]	405	17	5	267	17	7	291	18	7	198	10	9
b	1.83	0.57	4.5	0.628	0.33	1.16	0.66	0.53	5.4	0.13	1.6	0.88
R^2	0.935	0.913	0.843	0.978	0.938	0.880	0.977	0.916	0.754	0.978	0.835	0.936

ter; in other words, the more negative the value is, the more stable (i.e., less reactive) is the naphthalene solution. Therefore naphthalene adsorption is energetically more favoured from aqueous phase than from organic media. This is in good agreement with the experimental adsorption isotherms (Fig. 2).

Regarding the role of surface properties of the carbons, two different trends were observed for aqueous and organic solutions. This observation is more remarkable when the isotherms are normalized vs the surface area of the carbons (where the amount adsorbed is expressed in terms of mg m⁻²), in order to underline the effect of the surface chemistry.

One may assume that simultaneous adsorption of the solvent and hydrophobic naphthalene on the carbon surface leads to preferential adsorption of polar and non-polar species on the different carbon surface patches, hydrophilic and hydrophobic, respectively.

In general, the presence of hydrophilic centers renders the carbon surface polar, enhancing the interaction with polar liquids (i.e., water). Hence the decrease in naphthalene adsorption capacity upon oxidation of the carbon is attributed to increasing water anchoring to hydrophilic centers. The uptake follows the trend: B>BS>BN20>BN60. Furthermore, an inverse linear correlation (Fig. 3) was found between the total number of acidic groups and the amount of naphthalene adsorbed per unit area from aqueous solutions; this is, with adsorbent polarity ($R^2 = 0.998$). In contrast, when organic solvents are used, a different behaviour was observed.

When heptane is used as solvent, the strongly hydrophobic naphthalene ($K_{ow} = 2200$ –2800) is surprisingly adsorbed to a larger extent in the carbons with high oxygen content. In other words, there seems to be a priori a direct relationship between the adsorption capacity of naphthalene from heptane and the polarity of the carbons. It is well known that the key factors that influence on the adsorption

capacity on activated carbons are mainly twofold: (i) specific interactions, particularly H-bonding type, and (ii) dispersive/repulsive interactions between aromatic adsorbates and surface groups. Since naphthalene has not H-bonding, the trend of naphthalene uptake from heptane solution cannot be explained on the basis of specific interactions. To understand why a non-polar adsorbate as naphthalene is strongly adsorbed in adsorbents of increasing polarity, one must bear in mind several factors simultaneously; either related to changes in the hydrophobicity of the carbon surface, to competitive solvent adsorption and/or solvent-adsorbate affinity (i.e., solvation effects).

The solvation of naphthalene is greater in both organic solvents (lower ΔG_{solv}) which favours its solubility and therefore hinders the uptake in the carbonaceous adsorbent. Such higher solvation energy of naphthalene (nonpolar) in heptane and cyclohexane (nonpolar) is due to the increased interactions with the surrounding solvent shell.

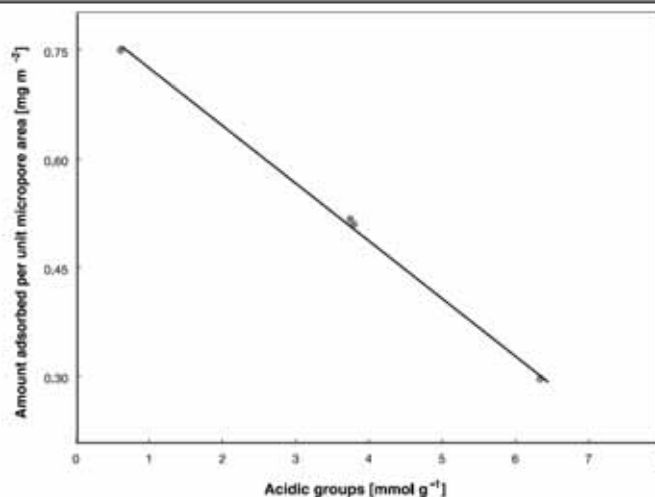
Given the strong hydrophobicity of heptane ($K_{ow} = 31,623$), competitive adsorption of the solvent for the active sites should not be disregarded. Comparing naphthalene ($K_{ow} = 2200$) and heptane, the solvent shows much stronger hydrophobic character than the adsorbate, for which one should expect a strong competition of the former for the non-polar basal planes of the carbons. Moreover, since adsorption is performed from diluted solutions (30 ppmw/v initial concentration), the number of solvent molecules that can compete for the adsorption sites is clearly much higher than the adsorbate.

This effect of the solvent competition is more remarkable in the case of the raw carbon -B-, whose intrinsic basic nature (Table 2) turns up in a higher fraction of basal planes. Therefore, naphthalene shows a lower affinity when compared to heptane, which is translated in a reduced adsorption capacity. In contrast, as the polarity of the surface increases, the solvent competition is minimized; by increasing the hy-

350

Adsorption (2008) 14: 343–355

Fig. 3 Correlation between naphthalene adsorption per unit micropore area and acidic groups from aqueous solutions



drophilic character of the carbons, the affinity of heptane is reduced and the amount of naphthalene retained increased.

These results contrast with those reported by Ahnert et al. (2003), who found an inverse relationship between the amount of benzene adsorbed and the polarity of the carbon surface. The differences with this work are (i) the initial concentration of the solutions and (ii) the hydrophobicity of the adsorbate naphthalene, being about 16 times higher than benzene. Thus, the competitive effect of the solvent becomes more important and cannot be disregarded in the complex process of adsorption from diluted solutions.

Adsorption isotherms were also measured in cyclohexane and the trend observed was similar to that attained in water. Adsorption capacity is shown to be inversely related to the surface oxygen concentration and consequently to surface polarity.

When comparing the adsorption capacities in heptane and cyclohexane, it is noticed that all carbons shows higher capacities for naphthalene uptake in cyclohexane than in heptane. For clarity, the naphthalene adsorption isotherms from heptane and cyclohexane solutions are compared in Fig. 4.

Taking into account the minimal differences in the molecular dimensions of both solvents (heptane 0.43 nm and cyclohexane 0.48 nm), and the porous features of the series of carbons (wide and open pore size distributions, cf. Table 1 and Fig. 1), this behaviour cannot be attributed to a higher accessibility of heptane to the porous structure. It should be then explained in terms of the hydrophobicity of the solvent.

Being heptane more hydrophobic compared to cyclohexane, it competes more effectively with naphthalene for the hydrophobic basal plane sites on the carbon. Additionally, since naphthalene ΔG_{sol} is lower (more negative) in heptane than in cyclohexane, its solubility is more favoured and consequently the adsorption largely suppressed. This is in good agreement with expectations and similar results have been reported for other aromatic adsorbates (Ahnert et al. 2003).

The differences between the uptake from cyclohexane and heptane solutions become smaller with the oxidation of the carbons (ca. BN60). The hydrophilic carbons do have a significant polar surface, so that retention of the hydrophobic solvent becomes less favourable. In this case, the competitive effect of the solvent is minimized and the difference in the uptake of naphthalene is reduced. In this situation, the contribution of the uptake is rather related to the porous features of the carbons than to the hydrophobic/hydrophilic nature of the adsorbent and solvents.

To further corroborate these assumptions, the nature of these interactions between the adsorbate and the adsorbents was explored by thermogravimetric analysis of the exhausted samples (named as *sat* series). The desorption profiles of the samples in the three solvents studied are shown in Fig. 5.

In order to avoid a misinterpretation of these results, it must be stressed that the peaks at temperatures higher than 700 °C, which appeared in all the oxidized samples, are linked to the decomposition of the surface functionalities,

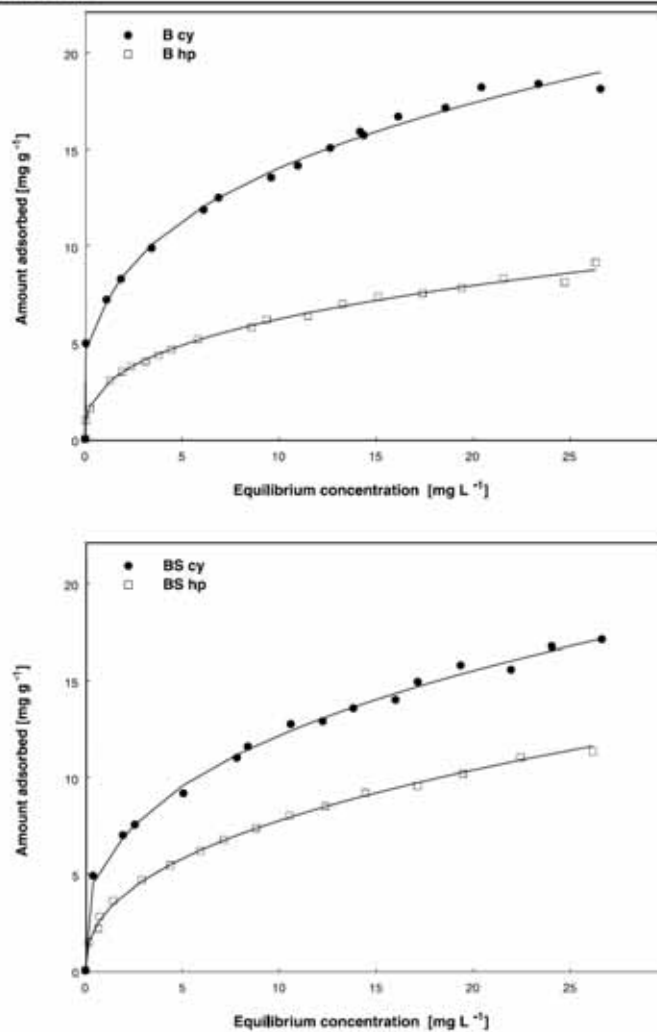


Fig. 4 Comparison of naphthalene adsorption isotherms from the organic solvents: cyclohexane (cy) and heptane (hp)

since they are also observed in the profiles of the oxidized carbons before naphthalene adsorption (Ania et al. 2007b).

For all the samples, several peaks of different widths and intensities were observed after naphthalene adsorption,

which were not detected before the uptake. The first peaks, centred at temperatures lower than 250 °C are attributed to the desorption of the solvents. This was confirmed by the analysis of the sample exposed to the solvent in the absence

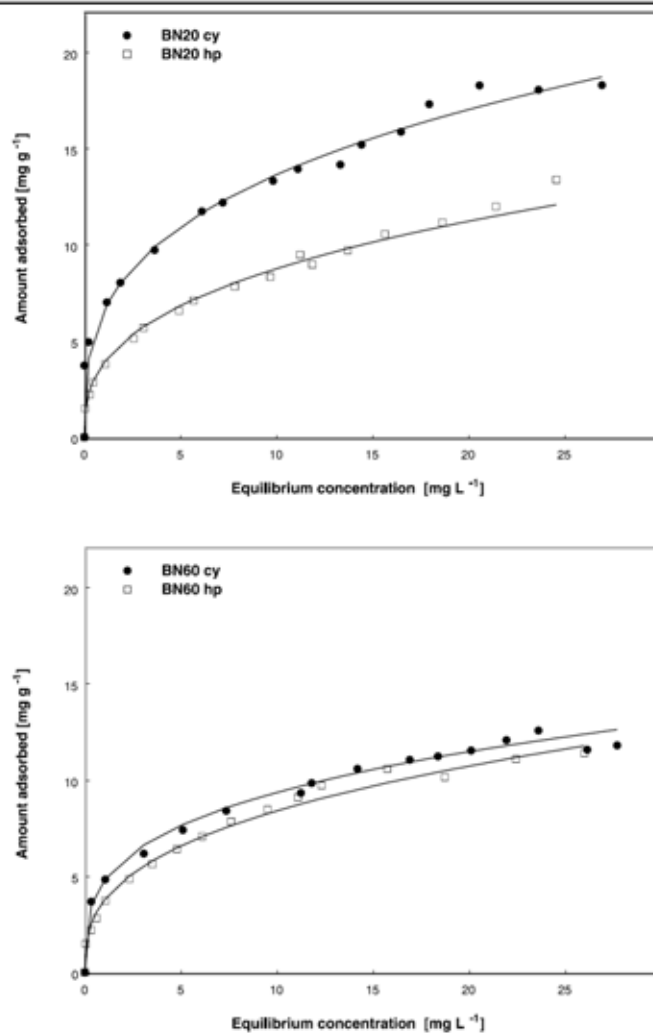


Fig. 4 (Continued)

of naphthalene. The second peak, centred at around 400 °C, was assigned to the removal of naphthalene physisorbed in the porous structure of the carbons. In the case of the oxidized carbons, there is a small overlap of this peak with that

attributed to the decomposition of carboxylic groups, which is also present before naphthalene exposure. Nevertheless, after naphthalene adsorption the intensity of the peak increases, due to the naphthalene evolution. The assignment

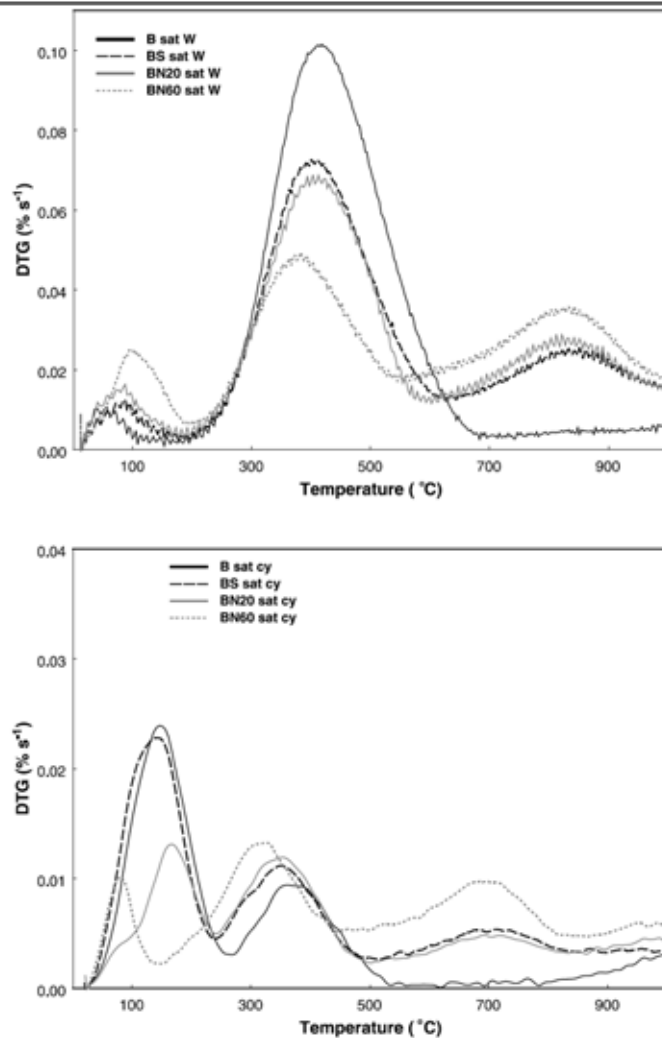


Fig. 5 DTG under nitrogen of the samples after naphthalene adsorption (sat series) from water (W), cyclohexane (cy) and heptane (hp) solutions

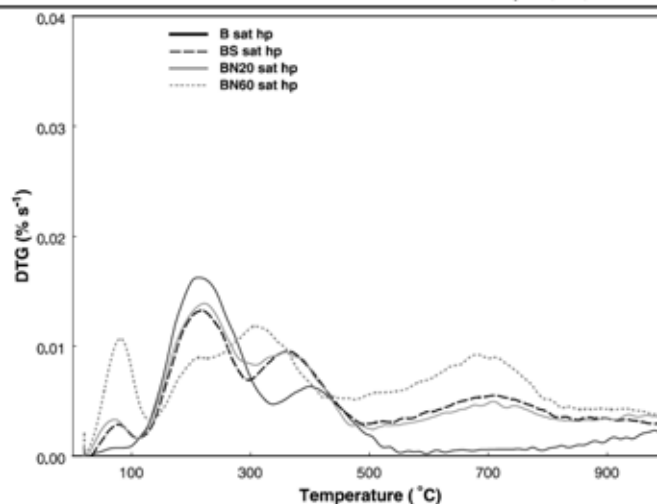
of the desorption peaks to naphthalene and the solvents was confirmed analysing the gases evolved from TPD by a FTIR detector coupled to the TG analyser.

It is interesting to underline that the temperature of the desorption peak slightly shifts downward to smaller temperatures with the polarity of the carbons, for the three solvents

354

Adsorption (2008) 14: 343–355

Fig. 5 (Continued)



studied, being higher in B sample for the three series of solvents. This is consistent with that the forces responsible of naphthalene adsorption are stronger in more hydrophobic carbons.

4 Conclusions

We have confirmed the importance of the hydrophobic/hydrophilic nature of the carbon surface (i.e., surface polarity) in the retention of a non-polar adsorbate such as naphthalene. Both solvent-adsorbate and solvent-adsorbent interactions become critical in determining the adsorption capacity of aromatic compounds, due to (i) the occurrence of competitive solvent adsorption and (ii) to solvation effects based on the affinity of the solvent towards the adsorbate.

Different trends and values were obtained with liquids of different polarities and carbons with several surface heterogeneities. In the absence of oxygen functionalities on the carbon surface, the interaction of naphthalene with the carbon sites (basal planes) is highly dependent on the solvent affinity for the active sites and on the free energy of solvation.

When adsorption is performed from aqueous solutions, specific interactions of bulk water with the carbon surface (via hydrogen-bonding) appear. In this case, with the creation of surface functional groups on the carbon upon oxidation, the appetite of the adsorbent for polar molecules such as water increased, and therefore the adsorption capacity from aqueous solutions decreased significantly.

On the other hand, when adsorption is performed from organic solutions, the large energy of solvation of naphthalene in nonpolar solvents results in higher solubility and therefore in reduced adsorption, when compared to aqueous solutions. Moreover there exists also a competition with the solvent for the active sites that occasionally hinders the retention of the targeted probe. The appetite of carbon surface for non-polar solvents decreases with oxidation, thereby favouring naphthalene adsorption as opposed to the trend observed in water medium.

Acknowledgements COA thanks the CSIC I3P Program, co-financed by the European Social Fund, for a postdoctoral contract. Prof. Béguin is kindly acknowledged for providing XPS.

References

- Ahnert, F., Arafat, H.A., Pinto, N.E.: A study of the influence of hydrophobicity of activated carbon on the adsorption equilibrium of aromatics in non-aqueous media. *Adsorption* **9**, 311–319 (2003)
- Ania, C.O., Parra, J.B., Pis, J.J.: Oxygen-induced decrease in the equilibrium adsorptive capacities of activated carbons. *Adsorpt. Sci. Technol.* **22**, 337–351 (2004)
- Ania, C.O., Cabal, B., Parra, J.B., Pis, J.J.: Importance of hydrophobic character of activated carbons on the removal of naphthalene from aqueous phase. *Adsorpt. Sci. Technol.* **25**, 155–168 (2007a)
- Ania, C.O., Cabal, B., Pevida, C., Arenillas, A., Parra, J.B., Rubiera, F., Pis, J.J.: Removal of naphthalene from aqueous solution on chemically modified activated carbons. *Water Resour.* **41**, 333–340 (2007b)
- Carrott, P.J.M., Roberts, R.A., Sing, K.S.W.: Standard nitrogen adsorption data for nonporous carbons. *Carbon* **25**, 769–770 (1987)

Adsorption (2008) 14: 343–355

355

- Delgado, E.J., Alderete, J.B., Jafra, G.A.: DFT derived solvation models for organic compounds in alkane solvents. *Chem. Phys.* **325**, 220–224 (2006)
- Directive 2000/60/EC, EU Water Framework Directive. Off. J. L 327, 22 December 2000
- Douben, P.E.T. (ed.): PAHs: An Ecotoxicological Perspective. Ecological & Environmental Toxicology Series. Wiley, New York (2003)
- Freundlich, H.: New conception in colloidal chemistry. In: *Colloid and Capillary Chemistry*. Methuen, London (1926)
- Giles, C.H., MacEwan, T.H., Naklwa, S.H., Smith, D.: Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solutions adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanism and in measurement of specific surface areas of solids. *J. Chem. Soc.* **768**, 3973–3993 (1960)
- Grasselli, J.G.: In: Lide, D.R. (ed.) *CRC Handbook of Data on Organic Compounds*, 71st edn. CRC Press, Boca Raton (1991)
- Kravtsov, A.A., Karpov, P.V., Baskin, I.I., Palyulin, V.A., Zefirov, N.S.: Bimolecular QSPR: estimation of the solvation free energy of organic molecules in different solvents. In: *Doklady Chemistry*, vol. 414, pp. 128–131. Pleiades (2007)
- Langmuir, I.: The adsorption of gases on plane surfaces of glass silica and mica. *J. Am. Chem. Soc.* **40**, 1361–1403 (1918)
- Leng, C., Pinto, N.G.: Effects of surface properties of activated carbon on adsorption behaviour of selected aromatics. *Carbon* **35**(9), 1375–1385 (1997)
- McDonald, N.A., Carson, H.A., Jorgensen, W.L.: Free energies of solvation in chloroform and water from a linear response approach. *J. Phys. Org. Chem.* **10**, 563–576 (1997)
- Moulder, J.F., Stickle, W.F., Sobol, P.E., Bomben, K.D.: *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Perkin-Elmer, Eden Priory (1992)
- Müller, E.A., Gubbins, K.E.: Molecular simulation study of hydrophilic and hydrophobic behaviour of activated carbon surfaces. *Carbon* **36**(10), 1433–1438 (1998)
- Pan, D., Jaroniec, M.: Adsorption and thermogravimetric studies of unmodified and oxidized active carbons. *Langmuir* **12**, 3657–3665 (1996)
- Pires, J., Pinto, N.L., Carvalho, A., de Carvalho, M.B.: Assessment of hydrophobic-hydrophilic properties of microporous materials from water adsorption isotherms. *Adsorption* **9**, 303–309 (2003)
- Radovic, L.R., Moreno-Castilla, C., Rivera Utrilla, J.: Carbon materials as adsorbents in aqueous solutions. In: Radovic, L.R. (ed.) *Chemistry and Physics of Carbon*, vol. 27, pp. 227–406. Dekker, New York (2000)
- Seredych, M., Gierak, A.: Influence of water on adsorption of organic compounds from its aqueous solutions on surface of synthetic active carbons. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* **245**, 61–67 (2004)
- Seredych, M., Gunko, V.M., Gierak, A.: Structural and energetic heterogeneities and adsorptive properties of synthetic carbon adsorbents. *Appl. Surf. Sci.* **242**, 154–161 (2005)
- Terryk, A.P.: The influence of activated carbon surface chemical composition on the adsorption of acetaminophen (paracetamol) in vitro. Part II. TG, FTIR, and XPS analysis of carbons and the temperature dependence of adsorption kinetics at the neutral pH. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* **177**, 23–45 (2001)
- Walters, R.W., Luthy, R.G.: Equilibrium adsorption of polycyclic aromatic-hydrocarbons from water onto activated carbon. *Environ. Sci. Technol.* **18**(6), 395–403 (1984)
- WHO (2006) *Guidelines for Drinking-Water Quality. First Addendum to Third Edition Vol. I Recommendations*. World Health Organization, Geneva (2006). ISBN 92-4-154696-4
- Williams, P.T.: Sampling and analysis of polycyclic aromatic compounds from combustion systems—a review. *J. Inst. Energy* **63**, 22–30 (1990)



Adsorption of naphthalene from aqueous solution on activated carbons obtained from bean pods

Belen Cabal^b, Temenuzhka Budinova^{a,*}, Conchi O. Ania^b,
Boyko Tsyntsarski^a, José B. Parra^b, Bilyana Petrova^a

^a Institute of Organic Chemistry, Bulgarian Academy of Sciences, Acad. G. Bonchev Str., Bl. 8, 1113 Sofia, Bulgaria
^b Instituto Nacional del Carbon, CSIC, Apartado 73, 33080 Oviedo, Spain

ARTICLE INFO

Article history:
Received 10 September 2007
Received in revised form 16 April 2008
Accepted 21 April 2008
Available online 3 May 2008

Keywords:
Adsorption
Naphthalene
Bean pods
K₂CO₃ activation
Water vapor activation

ABSTRACT

The preparation of activated carbons from bean pods waste by chemical (K₂CO₃) and physical (water vapor) activation was investigated. The carbon prepared by chemical activation presented a more developed porous structure (surface area 1580 m² g⁻¹ and pore volume 0.609 cm³ g⁻¹) than the one obtained by water vapor activation (258 m² g⁻¹ and 0.206 cm³ g⁻¹). These carbons were explored as adsorbents for the adsorption of naphthalene from water solutions at low concentration and room temperature and their properties are compared with those of commercial activated carbons. Naphthalene adsorption on the carbons obtained from agricultural waste was stronger than that of carbon adsorbents reported in the literature. This seems to be due to the presence of large amounts of basic groups on the bean-pod-based carbons. The adsorption capacity evaluated from Freundlich equation was found to depend on both the textural and chemical properties of the carbons. Naphthalene uptake on biomass-derived carbons was 300 and 85 mg g⁻¹ for the carbon prepared by chemical and physical activation, respectively. Moreover, when the uptake is normalized per unit area of adsorbent, the least porous carbon displays enhanced naphthalene removal. The results suggest an important role of the carbon composition including mineral matter in naphthalene retention. This issue remains under investigation.

© 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Dependence and abuse of chemicals along with an uncontrolled use and exploitation of natural resources entail one of the most adverse aspects of global industrialization. A direct consequence of the fast development of industrial activities is that the amount and variety of chemical wastes thrown into water resources has rapidly increased. The occurrence of large concentrations of toxic pollutants in wastewater has become an important environmental issue, particularly in densely populated cities where the demand for water is very high. In this regard, very often drinking water has been found to contain small amounts of a large number of synthetic organic compounds including phenols, pesticides, aliphatic and aromatic hydrocarbons, dyes, surfactants, which noxious impact in the environment and human health is not well known yet [1–3].

PAH constitute an important class of highly toxic and long persistent environmental pollutants. For recognition of their toxicity

and high mobility in the environment, the World Health Organization has recommended a limit for PAH in drinking water [1], and the European Environmental Agency (EEA) has included these compounds in its list of priority pollutants to be monitored in industrial effluents [4]. Despite this, they have been identified in a variety of waters and wastewaters [5,6], since they are associated to a number of industrial sources such as incomplete fuel combustions and cokemaking.

Faced with an increasing contamination of water resources, adsorption technology has become widely used in water treatment plants [7], since it is a well established and powerful technique due to its high depuration efficiency. Activated carbons are the most effectively used adsorbents due to their adequate porous and chemical features. Notwithstanding there is large market for activated carbons, the specific mechanism of the adsorption of many compounds (i.e., aromatics) from solution remains still ambiguous [7,8]. Liquid-phase adsorption is a more complicated process than gas phase adsorption, due to competitive interactions arising inside the multi-component solution. Besides the expected and desired adsorbate–adsorbent interactions, preferential adsorption of targeted probe could be significantly suppressed by competitive retention of a second solution component (i.e., solvent) [7–11].

* Corresponding author. Present address: Institute of Organic Chemistry, Acad. G. Bonchev Str., Bl. 8, 1113 Sofia, Bulgaria. Tel.: +359 2 870 02 25; fax: +359 2 870 02 25.
E-mail address: goricad@orgchem.bas.bg (T. Budinova).

This is particularly remarkable in diluted solutions where the solvent concentration is very high, as it usually occurs with high toxic compounds.

Activated carbons can be produced from a large variety of precursors, conventionally via two methods: physical (i.e., CO_2 or steam) and chemical activation (i.e., ZnCl_2 , H_3PO_4 , alkaline hydroxides). Commonly used precursors include bituminous coal, wood, peat, petroleum, pitch, polymers and biomass. In this connection, a number of works report the thermo-chemical conversion of agricultural by-products and other sources of biomass as alternative precursors for the preparation of carbon-based adsorbents [12–17]. Pyrolysis of agricultural wastes enables obtaining several sub-products: char, tar and gases. The carbonaceous char turns to be a good precursor for the preparation of activated carbons.

The objective of this work was to investigate the preparation of a high value carbon material from biomass waste (i.e., bean pods) as an alternative to energy conversion, and to extend the field of the potential applications to the removal of refractory compounds. After pyrolysis, the carbonaceous solid residue was submitted to different activation procedures (physical and chemical activation), in order to synthesize the adsorbents. The capacity of these materials for the removal of naphthalene – one of the most abundant polycyclic aromatic compounds in wastewater – from diluted aqueous solutions was evaluated and compared to that reported in the literature for other adsorbents [9,11].

2. Experimental

2.1. Material and methods

2.1.1. Preparation of the activated carbons

2.1.1.1. Activation with water vapor. Bean pods were used as carbonaceous precursor for the preparation of activated carbons. Around 50 g of the raw material (fraction of 1–5 mm) was heated in a laboratory installation at atmospheric pressure and heating rate of $60^\circ\text{C min}^{-1}$ up to a carbonization temperature of 600°C . The sample was maintained at the final temperature for 10 min, and then cooled down to ambient temperature. After that the solid product was activated at 700°C with water vapor for 1 h time of activation (carbon A).

2.1.1.2. Chemical activation with K_2CO_3 . The initial material of bean pods was ground to 0.5 mm particle size. The activation process involved mixing of the initial material and the activating agent in water, in a ratio reagent to bean pods material of 4/6. The mixing was performed at room temperature under stirring for 12 h. After mixing, the slurry was subjected to drying at 110°C overnight. The chemical-loaded sample was then carbonized in a N_2 atmosphere. Carbonization was carried out by heating the sample at $10^\circ\text{C min}^{-1}$ from room temperature up to 950°C , and then heated at this temperature for 10 min. After cooling under N_2 , the carbonized product was washed to remove the residual chemical. The final product was then dried at 110°C (activated carbon B).

For comparison purposes, a sample (carbon PC47) obtained from physical activation of plastic residues up to a burn-off degree of 47% was prepared, following the procedure described elsewhere [18,19].

2.2. Characterization of porous texture

Textural characterization was carried out by measuring the N_2 adsorption isotherms at -196°C in an automatic apparatus (Micrometrics ASAP 2010 M). Before the experiments, the samples were outgassed under vacuum at 300°C overnight. The isotherms were used to calculate specific surface area S_{BET} , total pore volume V_t and micropore volume W_0 using the DR equation [20]. The mean pore

size L was evaluated from the Stoeckli-Ballerini equation [21], as $L = 10.8(E_0 - 11.4)$. The micropore surface area S_{mic} was evaluated according to the equation $S_{\text{mic}} = 2W_0/L$ [22].

2.3. Oxygen functional group

The content of oxygen-containing functional groups with acidic character on the carbon surface was determined applying the Boehm method by neutralization with bases of increasing strength: NaHCO_3 , Na_2CO_3 , NaOH and sodium ethoxide [23]. About 0.5 g (± 0.0001 g) of the carbon was put in contact with 100 ml of 0.05N base solution in sealed flasks. The suspensions were shaken at least 16 h, and then filtered. The excess of base remaining in the solution was determined from back titration after adding an excess of standard HCl solution. It was assumed that sodium NaHCO_3 was capable of neutralizing all carboxylic groups, Na_2CO_3 – carboxylic and lactonic groups, NaOH – carboxylic, lactonic and phenolic groups, and sodium ethoxide was assumed to neutralize all acidic groups. The total number of basic sites was determined with 0.05N HCl [24]. The procedure is the same as above mentioned, as back-titration of the excess of HCl was performed using titration with 0.05 N NaOH solution.

2.4. pH measurements

The pH of the carbons was measured according to the following procedure: exactly 4.0 g of carbon was weighed into a 250-ml beaker, and 100 ml of water was added. The beaker was covered with a watch glass, and the mixture was boiled for 5 min. The suspension was set aside, and the supernatant liquid was poured off as hot as possible but not below 60°C . The decanted portion was cooled to ambient temperature and its pH was measured to the nearest 0.1 pH unit.

2.5. Point of zero charge (PZC)

The nature of the carbon surface was determined from the pH value corresponding to the point of zero charge (PZC). This was measured by the mass titration method as described by Noh and Schwarz [25], employing the following procedure. Briefly, the activated carbon was dispersed in a suitable volume of distilled water and stored with constant stirring under a nitrogen atmosphere at room temperature until equilibrium was attained (ca. 48 h). Typical activated carbon/water ratios employed were 1, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14 and 16. Once equilibrium had been reached, the pH value was measured via a glass electrode. Newly portion of distilled water was then added in order to obtain the next solid/weight fraction. The plateau in the plot of equilibrium pH versus solid weight fraction corresponded to the PZC value of the activated carbon.

2.6. IR spectroscopy

The carbon samples were analyzed using FTIR spectroscopy (using Bruker IFS 113V). The samples were mixed with potassium bromide and the mixture was pressed into pellets to be used in the analysis. The raw precursor and the as-prepared samples were further characterized by ultimate and proximate analyses (Table 1).

2.7. Adsorption measurements

Adsorption measurements of naphthalene from aqueous solutions on carbon adsorbents were performed at room temperature in a stirred batch system, thermostatically controlled with an external circulating bath. Kinetic studies revealed that the adsorption

Table 1
Proximate and ultimate analysis (wt.%) of the raw precursor (bean pods) and the activated carbons obtained by different activation procedures.

	Proximate analysis		Ultimate analysis				
	Ash	Volatiles	C	H	N	S	O
Raw material	6.00	80.07	41.25	5.98	0.92	0.11	49.74
Carbon A	22.8	30.26	60.25	3.90	0.73	0.16	34.96
Carbon B	10.8	BDL	83.74	1.51	0.52	0.00	14.13

BDL: below detection limit.

equilibrium was established after 3 days. Details of the procedure followed for the measurement of the adsorption isotherms are described elsewhere [9]. Briefly, different amounts of carbons (from 3 mg to 40 mg) were weighed and added to flasks containing 100 ml of a naphthalene solution with concentration 30 mg l^{-1} (solution pH ~ 5.5). The covered flasks were shaken for 72 h at a constant temperature. Initial and equilibrium concentrations of the aqueous solutions were measured using a UV spectrometer at a wavelength of 275.5 nm. In addition, a blank was checked for every experiment to verify that there was no adsorbate volatilization or adsorption on the walls. The amount of solute adsorbed per unit gram of adsorbent q_e , was evaluated from the equation:

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{M} \quad (1)$$

where V is the volume of the solution, C_0 is the initial concentration of the adsorbate solution, C_e is the concentration of the solute in the bulk phase at equilibrium and M is the mass of the adsorbent.

The equilibrium data were fitted to the Freundlich isotherm [26]. This is an empirical model based on the assumption that the surface is energetically heterogeneous and therefore not all the adsorption sites are equally active. It also considers a likelihood of appearing of intermolecular interactions between the adsorbate molecules. This equation was used in the form:

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (2)$$

where q_e is the amount adsorbed per gram of adsorbent, C_e is the adsorbate concentration in the liquid phase, n is an empirical parameter representing the heterogeneity of site energies and K_f is the unit capacity factor related to the adsorbent capacity.

3. Results and discussion

3.1. Chemical composition

Analysis of the chemical composition of the initial waste showed that the bean pods used as carbon source are mainly composed of cellulose and hemicellulose (33.03 and 45.46 wt.%, respectively), lignin (17.24 wt.%), and a small amount of lipids (4.47 wt.%). From ultimate and proximate analyses (Table 1) it was observed that agricultural waste bean pods contain relatively high volatile matter, along with a large oxygen content (almost 50 wt.%).

Previous studies carried out in our research group have shown that the composition of agricultural by-products has a strong influence on the final porous and chemical features of the solid products obtained from pyrolysis and activation [17]. It was found that high contents of lignin favor the development of a macroporous structure, whereas cellulose yields predominantly microporous materials. Bean pods exhibit a combination of large quantities of cellulose and lignin, which makes this material an excellent candidate for preparation of carbons, probably with well-developed micro- and macroporosity.

Details from chemical composition data of the raw precursor and the prepared carbons are compiled in Table 1. Activated car-

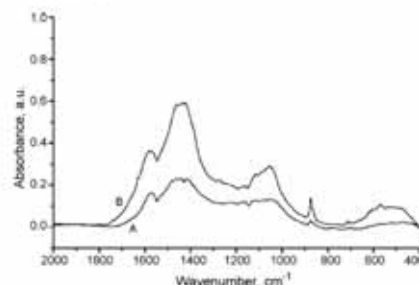


Fig. 1. IR spectra of different modifications of carbons obtained from bean pods.

bons from bean pods have relatively high ash content, and relatively high amount of oxygen. Comparatively, carbon B obtained by chemical activation presents a lower amount of oxygen than the carbon obtained by pyrolysis in the presence of water vapor. Also, the ash content in B sample is 2 times lower than typical values reported in the literature [12–16,27]. Probably this trend may be due to partial removal of mineral matter by reaction with the potassium carbonate, used as activating agent. It should be noted that in general the activated carbons studied here have lower ash contents than others when biomass waste is used as carbon source (up to 50%) [27].

3.2. Oxygen functional groups content

The identification and quantification of the oxygen groups present in the prepared carbons is shown in Table 2. Despite the large amount of oxygen, the values of PZC revealed that the surface groups are predominantly of basic nature. Acidic groups (carboxylic or lactone-like binding structures) were not detected by Boehm titration, whereas phenolic hydroxyl and carbonyl groups were present in both carbons. The amount of basic groups is nearly six times higher for carbon A, which is in good agreement with the PZC values. Such basic functionalities could be due to the presence of oxygen containing groups of basic nature or related to species in the inorganic matter of this carbon sample (which accounts for more than 30 wt.%).

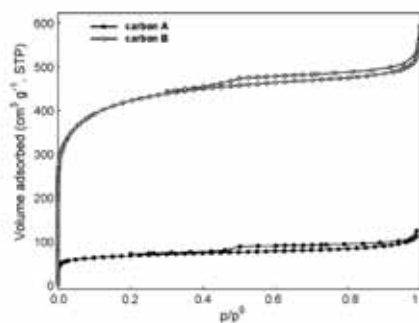


Fig. 2. Nitrogen adsorption-desorption isotherms of the studied carbons.

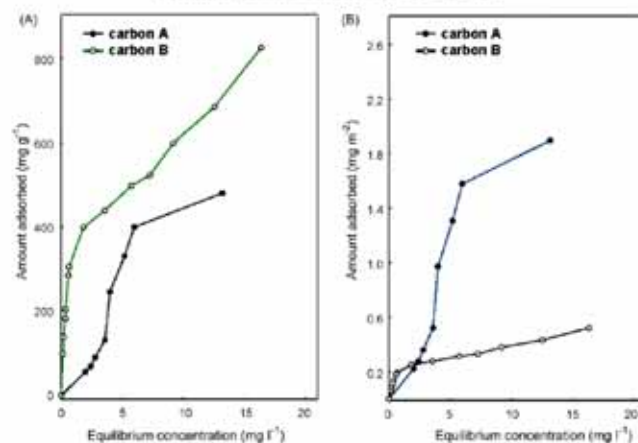


Fig. 3. Adsorption isotherms of naphthalene on the series of carbons obtained from activation of bean pods. (A) Absolute adsorption isotherms in terms of mg g^{-1} and (B) normalized adsorption isotherms per unit area of adsorbent.

IR spectra of the samples are depicted in Fig. 1. It is worth to notice that all the bands are more intense for the carbon obtained by chemical activation than for this, prepared by steam activation. The band detected at 1574 cm^{-1} in the carbon obtained by K_2CO_3 activation is shifted to 1567 cm^{-1} in the carbon obtained by pyrolysis in steam. Assignments of the bands to different surface functionalities were made according to the literature

[28–30]. This band is assigned to ring vibrations in large condensed aromatic skeletons. The band with maximum at 1460 cm^{-1} is attributed to C–H stretching modes. The bands in the region $1400\text{--}1380\text{ cm}^{-1}$, that also appear, can be ascribed to aromatic C=C bond and various substitution modes of the aromatic ring. The bands in the region $1200\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ have been assigned to C–O stretching modes in alcohols, phenols, ethers and esters.

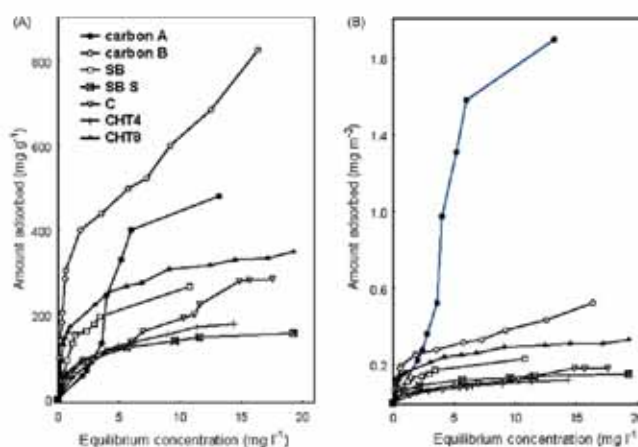


Fig. 4. Comparison of naphthalene retention using commercial carbons with different porosities and chemical features [8,11]. (A) Absolute adsorption isotherms in terms of mg g^{-1} and (B) normalized adsorption isotherms per unit area of adsorbent.

1154

B. Cabal et al. / Journal of Hazardous Materials 161 (2009) 1150–1156

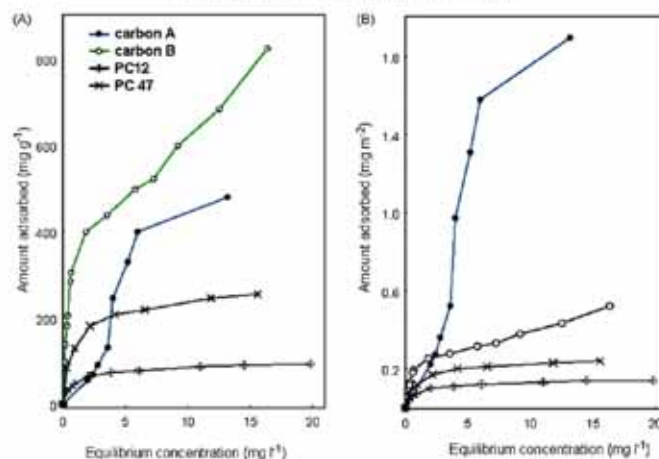


Fig. 5. Comparison of naphthalene retention using activated carbons from plastic waste [18,19]. (A) Absolute adsorption isotherms in terms of mg g^{-1} and (B) normalized adsorption isotherms per unit area of adsorbent.

The peak at 880 cm^{-1} is assigned to polycyclic aromatic skeleton structures.

3.3. Textural properties

Detailed characteristics of the pore structure of the prepared carbons are summarized in Table 3. The nitrogen adsorption isotherms are shown in Fig. 2.

Table 2
pH, point of zero charge and quantification of the oxygenated surface groups evaluated by the Boehm method and expressed in terms of mequiv. g^{-1} .

	pH	PZC	Acidic groups				Total basic
			Carboxyl	Lactonic	Hydroxyl	Carboxyl	
Carbon A	10.7	11.90	BDL	BDL	0.21	1.52	7.40
Carbon B	8.2	9.21	BDL	BDL	0.53	2.37	1.38

BDL: below detection limits.

Table 3
Textural parameters of the series of activated carbon, evaluated from the DR method applied to the N_2 adsorption isotherms at -196°C .

	Reference	t_{aer} ($\text{m}^2\text{ g}^{-1}$)	G_{aer}	V_T ($\text{cm}^3\text{ g}^{-1}$)	DR method			
					W_0 ($\text{cm}^3\text{ g}^{-1}$)	t_0 (K)	t (nm)	S_{aer} ($\text{m}^2\text{ g}^{-1}$)
Carbon A	This work	258	0.07	0.206	0.107	16.84	1.99	100
Carbon B	This work	1590	0.41	0.809	0.649	18.75	1.47	810
Modified commercial activated carbons								
SB	[9]	1156	0.49	0.646	0.429	18.64	1.49	576
SB 5	[9]	1048	0.36	0.579	0.388	19.28	1.37	566
C	[11]	1548	0.42	0.963	0.493	16.84	1.99	497
CHT4	[11]	1499	0.72	0.906	0.491	17.33	1.82	539
CHT8	[11]	1063	0.26	0.630	0.373	20.35	1.21	618
Activated carbon obtained from plastic wastes								
PC12	[26,27]	668	0.07	0.265	0.250	27.80	0.66	629
PC40	This work	1049	0.23	0.472	0.426	21.41	1.08	759

For comparison purposes, data of several activated carbons from literature have also been compiled.

It is observed that the isotherm of carbon A presents a type I–IV hybrid shape, according to the BDDT classification [31], with a hysteresis loop (H4 types) in the desorption branch at relative pressures above 0.5, which is associated with capillary condensation in slit-shaped mesopores [22]. On the contrary, carbon B gives type I isotherm, characterized by a large plateau (corresponding to the filling of the monolayer), indicating that the sample is mainly microporous and that the pores are rather of uniform sizes. The amount of nitrogen adsorbed on carbon B gradually increases in the whole relative pressure range, implying that this carbon also contains a small amount of mesopores. Comparatively, carbon B presents a much higher N_2 adsorption, indicating better development of the porosity after chemical activation.

Analysis of the nitrogen adsorption data using several equations indicates, that chemical activation brings about a large apparent surface area (S_{aer}) and micropore volume, as opposed to steam pyrolysis (carbon A). Moreover, the average pore width (L), evaluated from the Stockli–Ballarín equation [21], confirms that carbon

A possesses larger pores. This is in good agreement with earlier results on the development of macroporosity from lignin-enriched biomass precursors [17].

Detailed analysis of the obtained data allow us to suggest the possibility of pore opening during chemical activation, attributed to the gasification of the samples; as a consequence of the chemical reactions between the carbon matrix, the gases desorbed upon heating (i.e. volatile matter and other gases arising from the decomposition of the surface functionalities) and the activating agent. On the contrary, during steam pyrolysis the amount of gases evolved is lower, as corroborated by the chemical composition of the carbon (Table 1); therefore the degree of activation and the porosity developed are lower.

It may be inferred that the final porous features of activated carbons, obtained from agricultural by-products depend not only on the composition of the precursors, but on the activation procedure also. In this sense, chemical activation favors the development of microporosity, whereas steam activation brings about pores of larger size.

3.4. Adsorption from solution

The adsorption isotherms of naphthalene from water solution of the prepared activated carbons are depicted in Fig. 3. For comparison purposes, naphthalene adsorption isotherms of commercial carbons with different porous and chemical features and of a series of lab-made carbons obtained from plastic wastes [9,11,18,19], have also been included (Figs. 4 and 5).

The different initial shapes of the isotherms for naphthalene adsorption on both activated carbons suggest that adsorption occurred via different pathways. Naphthalene retention on the carbon B sample belongs to the L type according to the Giles classification [32]. At converse, carbon A displays a sigmoid-shaped isotherm (S-type in the Giles classification), with a concave shape at low concentrations (lower than 4 ppm), which increases with the rise in the concentration of adsorbate in solution. It seems that when sufficient concentration of naphthalene molecules is present, the rate and amount of adsorption is accelerated.

Earlier investigations have suggested that according to the non-polar character of naphthalene, retention is favored in carbons of a hydrophobic nature [9,11], where dispersive interactions with the graphene layers of the carbons are enhanced. Nevertheless, when the carbons possess high content of mineral matter, even though they may exhibit hydrophobic character, competitive effects may appear.

It is known that water molecules can effectively compete with aromatics for the adsorption sites, this effect being more remarkable in hydrophilic adsorbents [9,33]. In this case, taking into account the high oxygen content (although of a basic nature) of our adsorbents, the interactions due to the formation of water clusters via H-bonding with oxygen groups are plausible. Moreover, proton binding may also occur between water molecules and oxides on the carbon surface, particularly in carbons with high content of mineral matter, as those reported in this work. Such interactions would largely suppress the retention of the targeted probe (i.e., naphthalene) at low concentrations, leading to the S-class isotherm [34,35].

Table 4
Freundlich adsorption parameters and correlation coefficient for naphthalene removal

	K_F (mg g ⁻¹)	n	R^2	K'_F (mg m ⁻²)
Carbon A	85	1.40	0.9060	0.336
Carbon B	300	3.07	0.9794	0.190

Adsorption capacity normalized per unit surface area (K'_F) has also been included.

The adsorptive capacity of the carbons was obtained by fitting the experimental data to the Freundlich approach, in terms of the amount of naphthalene adsorbed per unit mass of adsorbent. Due to the extremely large difference in porosity of all samples, the adsorptive capacities were normalized by the surface area. They are also listed in Table 4 as K'_F .

Although the absolute capacities for naphthalene adsorption differ significantly and a high uptake is obtained for carbon B, which has more developed porous texture, when the capacities are normalized per unit surface area (K'_F), the importance of the chemical composition and of the acidic/basic nature of the adsorbent for naphthalene removal is clearly visible (Fig. 3B). It should be bare in mind that the overall amount of basic groups is nearly 6 times higher in carbon A than this in carbon B.

While the isotherm on carbon B shows the limiting effect of the pore sizes/pore volume for the physical adsorption process (type-L isotherm in the Giles classification), the S-shape of the isotherm in carbon A after area normalization confirms, that either cooperative adsorption of naphthalene molecules is involved in the retention, or that some kind of competing reaction within the solution is occurring for this carbon. Although, as mentioned above, A carbon possesses a poor porous texture, it does contain a large proportion of basic sites (Table 2). We would expect the vast majority of those groups to be accessible to naphthalene molecule, as the porous network of the carbon is composed of large pores according to the L parameter. As seen from Table 3, the surface of carbon A represents about 16% of the surface area of carbon B. Nevertheless, when the adsorption capacity is normalized to the available surface area, the carbon obtained from steam pyrolysis outperforms the carbon B by almost 2 times (Fig. 3A).

According to literature, the magnitude of n exponent in the Freundlich model is an indication of the favorability of the adsorbent/adsorbate system, with values of $n < 1$ representing low affinity of the adsorbate for the adsorbent [35,36]. Likewise, $n > 1$ is an indication of favorable adsorption. For the series of carbons obtained from bean-pods, it is noticed that n value is higher than 1. For both carbons obtained from bean-pods, it should be noticed that the n value is higher than 1. The n value of the sample obtained from steam pyrolysis (Table 4) is lower. The value of this parameter for the high concentration range in the isotherm of A carbon indicates a good adsorption affinity of naphthalene.

The outstanding properties of the bean pods-based carbons for the retention of naphthalene can be inferred when comparing experimental data with the performance of series of commercial activated carbons (Fig. 4), and data for home-made carbons obtained from plastic wastes (Fig. 5). Details on the preparation and characterization of these carbons have been reported elsewhere [9,11,18,19]. It is remarkable that the carbons, obtained from activation of bean-pods, present higher naphthalene adsorption capacities than commercial carbons possessing larger porous features and varied surface chemistry. Uptake is even better than the capacity of carbons obtained from plastic wastes with similar areas, therefore putting forward the benefits of an adequate surface chemistry and composition. These results show the adequateness of the adsorbents to be used for the purification of wastewater polluted with PAH, such as water discharge from coke-making industry. Moreover, the role of the hydrophobic nature of the carbons, along with an enhanced basicity, coming from the high oxygen and mineral matter contents, contribute to enhanced removal of naphthalene.

4. Conclusions

Activated carbons, obtained from activation of agricultural sub-products, have resulted to be very good adsorbent for naphthalene

removal from diluted aqueous solution. Experimental data have confirmed the importance of both porous structure and basic nature of the activated carbons in the process of adsorption of the naphthalene.

At low naphthalene concentrations, the surface chemistry of the carbon, obtained by pyrolysis in the presence of water vapor, is important and it affects the adsorption behavior. Absolute adsorption capacities increase with an increase in the surface area and micropore volume of the carbons, being the adsorption greater for the carbon prepared by chemical activation with K_2CO_3 . However, when the maximum uptake is normalized versus the surface area, the outstanding role of the surface chemistry of the carbon is clearly shown. Hence, the carbon with lower porous features, obtained by pyrolysis under steam, presented enhanced values of adsorption per unit surface area. Moreover, when compared to commercial activated carbons and adsorbents, prepared from plastic wastes, the samples obtained from bean-pods activation presented larger adsorption capacities for naphthalene uptake. These results suggest that the basic character of our adsorbents – provided by the 2-fold effect of oxygen and mineral matter – is key factor for understanding the adsorption behavior.

Acknowledgements

The authors acknowledge financial support for this work from MES-NFSI, Bulgaria (grant CC-1401). COA thanks the Spanish MEC for a Ramón y Cajal research contract.

References

- [1] WHO guidelines for drinking-water quality. First addendum to third edition vol. 1 recommendations. World Health Organization, 2006. ISBN 92 4 154696 4.
- [2] O.A. Jones, J.N. Lester, N. Voulvoulis, Pharmaceuticals: a threat to drinking water? *Trend Biotechnol.* 23 (2005) 163–167.
- [3] D.W. Kolpin, E.T. Furlong, M.T. Meyer, E.M. Thurman, S.D. Zaugg, L.B. Barber, H.T. Buxton, Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. streams, 1999–2000: a national reconnaissance. *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002) 1202–1211.
- [4] Directive 2000/60/EC, EU Water Framework Directive. OJ L 327, on December 22, 2000.
- [5] P.E.T. Douben, in: P.E.T. Douben (Ed.), *PAHs: An Ecotoxicological Perspective* (Ecological & Environmental Toxicology Series), Wiley, Chichester, West Sussex, 2003.
- [6] P.T. Williams, Sampling and analysis of polycyclic aromatic compounds from combustion systems—a review, *J. Inst. Energy* 63 (1990) 22–30.
- [7] T.J. Bandosz, Activated carbon surfaces in environmental remediation, in: T.J. Bandosz (Ed.), *Interface Science and Technology Series*, Elsevier, New York, 2006.
- [8] C. Moreno-Castilla, Adsorption of organic molecules from aqueous solution on carbon materials, *Carbon* 42 (2004) 83–94.
- [9] C.O. Ania, B. Cabal, C. Pevida, A. Arenillas, J.B. Parra, F. Rubiera, J.J. Pis, Removal of naphthalene from aqueous solution on chemically modified activated carbons, *Water Res.* 41 (2007) 333–340.
- [10] L.R. Radovic, C. Moreno-Castilla, J. Rivera-Utrilla, Carbon materials as adsorbents in aqueous solutions, in: L.R. Radovic (Ed.), *Chemistry and Physics of Carbon*, vol. 27, Marcel Dekker, Basel, New York, 2001, pp. 227–405.
- [11] C.O. Ania, B. Cabal, J.B. Parra, J.J. Pis, Importance of the hydrophobic character of activated carbons on the removal of naphthalene from the aqueous phase, *Adv. Sci. Technol.* 25 (2007) 155–168.
- [12] T. Budinova, E. Ekinci, F. Yavuz, A. Grimm, E. Björnsson, V. Minkova, M. Goranova, Characterization and application of activated carbon produced by H_3PO_4 and water vapor activation, *Fuel Process. Technol.* 87 (2006) 899–905.
- [13] T. Budinova, N. Petrov, M. Razvigorova, J. Parra, P. Galatsatos, Removal of arsenic(III) from aqueous solution by activated carbons prepared from solvent extracted olive pulp and olive stones, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 1901–1986.
- [14] K. Gergova, N. Petrov, S. Eser, Adsorption properties and microstructure of activated carbons produced from agricultural by-products by steam pyrolysis, *Carbon* 32 (1994) 693–702.
- [15] M.T. Gonzalez, F. Rodriguez-Reinos, A.N. Garcia, A. Marcilla, CO_2 activation of olive stones carbonized under different experimental conditions, *Carbon* 35 (1997) 159–165.
- [16] V. Minkova, S.P. Marinov, R. Zanzi, E. Björnsson, T. Budinova, M. Stefanova, L. Lakov, Thermochemical treatment of biomass in a flow of steam or in a mixture of steam and carbon dioxide, *Fuel Process. Technol.* 62 (2000) 45–52.
- [17] D. Savova, E. Apak, E. Ekinci, F. Yavuz, N. Petrov, T. Budinova, M. Razvigorova, V. Minkova, Biomass conversion to carbon adsorbents and gas, *Biomass Bioenergy* 21 (2001) 133–142.
- [18] J.B. Parra, C.O. Ania, A. Arenillas, F. Rubiera, J.M. Palacios, J.J. Pis, Textural development and hydrogen adsorption of carbon materials from PET waste, *J. Alloys Compd.* 379 (2004) 280–289.
- [19] J.B. Parra, C.O. Ania, A. Arenillas, J.J. Pis, Textural characterisation of activated carbons obtained from polyethylene terephthalate by carbon dioxide activation, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 144 (2002) 537–543.
- [20] S.J. Gregg, K.S.W. Sing, *Adsorption Surface Area and Porosity*, Academic Press, London, 1982.
- [21] F. Stoeckli, L. Ballerini, Evolution of microporosity during activation of carbon, *Fuel* 70 (1991) 557.
- [22] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, *Adsorption by Powders & Porous Solids*, Academic Press, London, 1999.
- [23] H.P. Boehm, in: D.D. Eley, H. Pines, P.B. Weiss (Eds.), *Chemical Identification of Surface Groups, Advances in Catalysis*, vol. 16, Academic Press, New York, 1966, pp. 179–274.
- [24] E. Papirer, S. Li, J.B. Donnet, Contribution to the study of basic surface groups on carbons, *Carbon* 25 (1987) 243.
- [25] J.S. Noh, J.A. Schwarz, Estimation of the point of zero charge of simple oxides by mass titration, *J. Colloid Interface Sci.* 130 (1989) 157–164.
- [26] H. Freundlich, *Colloid and Capillary Chemistry*, Methuen & Co, London, 1926.
- [27] A. Ros, M.A. Lillo-Rodenas, E. Fuente, M.A. Montes-Morán, M.J. Martín, A. Linares-Solano, High surface area materials prepared from sewage sludge-based precursors, *Chemosphere* 65 (2006) 132–140.
- [28] J. Zawadzki, *Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry of Carbons*, in: P.A. Trower (Ed.), *Chemistry and Physics of Carbon*, vol. 21, Marcel Dekker, New York, 1989, pp. 347–386.
- [29] G. Socrates, *Infrared Characteristic Group Frequencies*, Wiley, New York, 1994.
- [30] S. Biniak, G. Szymanski, J. Siedlewski, A. Swiatkowski, The characterization of activated carbons with oxygen and nitrogen surface groups, *Carbon* 35 (1997) 1799–1830.
- [31] S. Brunauer, L.S. Deming, W.E. Deming, E. Teller, On a theory of the van der Waals adsorption of gases, *J. Am. Chem. Soc.* 62 (1940) 1723–1732.
- [32] C.H. Giles, T.H. MacEwan, S.N. Nakhwa, D. Smith, Studies in adsorption, Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurements of specific surface areas of solids, *J. Chem. Soc. (OCT)* (1960) 3973–3993.
- [33] E.A. Moller, K.E. Gubbins, Molecular simulation study of hydrophilic and hydrophobic behaviour of activated carbon surfaces, *Carbon* 36 (1998) 1433–1438.
- [34] A. Scheidegger, C.S. Burgess, M. Borkowicz, H. Sticher, H. Meussen, W. van Riemsdijk, Convective transport of acids and bases in porous media, *Water Resour. Res.* 30 (1994) 2937–2944.
- [35] C. Hinz, Description of sorption data with isotherm equations, *Geoderma* 99 (2001) 225–243.
- [36] R.E. Treybal, *Mass Transfer Operations*, third ed., McGraw Hill, New York, 1989.

Chemosphere 76 (2009) 433–438



Contents lists available at ScienceDirect

Chemosphere

journal homepage: www.elsevier.com/locate/chemosphere

Kinetics of naphthalene adsorption on an activated carbon: Comparison between aqueous and organic media

B. Cabal, C.O. Ania^{*}, J.B. Parra, J.J. Pis

Instituto Nacional del Carbon, CSIC, Apartado 73, 33080 Oviedo, Spain

ARTICLE INFO

Article history:
Received 21 November 2008
Received in revised form 30 March 2009
Accepted 1 April 2009
Available online 2 May 2009

Keywords:
Organic solvents
Hydrophobicity
Polarity
Adsorption rate
Polycyclic aromatic hydrocarbons

ABSTRACT

The purpose of this work was to explore the kinetics of naphthalene adsorption on an activated carbon from aqueous and organic solutions. Kinetic curves were fitted to different theoretical models, and the results have been discussed in terms of the nature and properties of the solvents, the affinity of naphthalene to the solutions, and the accessibility to the porosity of the activated carbon. Data was fitted to the pseudo-second order kinetic model with good correlation coefficients for all the solution media. The faster adsorption rate was obtained for the most hydrophobic solvent (heptane). The overall adsorption rate of naphthalene seems to be controlled simultaneously by external (boundary layer) followed by intraparticle diffusion in the porosity of the activated carbon when water, ethanol and cyclohexane are used as solvents. In the case of heptane, only two stages were observed (pore diffusion and equilibrium) suggesting that the limiting stage is the intraparticle diffusion. The low value of the boundary thickness supports this observation.

© 2009 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) constitute an important class of highly toxic environmental pollutants, which are known to present mutagenic and carcinogenic properties. Due to their high mobility and long persistence in the environment, these compounds are included in the list of priority pollutants of the European Environmental Agency (Directive 2000/60/EC) and their concentration is regulated in drinking water (WHO, 2006). Despite this, they have been identified in a variety of waters and wastewaters (Williams, 1990; Douben, 2003) since they are associated to a number of industrial sources such as incomplete fuel combustions and coke making.

As a consequence of their low biodegradability, adsorption on activated carbons is nowadays one of the most attractive techniques for the removal of PAH from wastewater. Despite having been the subject of plentiful studies in the literature, investigation of the rate and mechanisms of the adsorption process itself and the role of the characteristics of the adsorbent are still ambiguous and remain unclear (Walters and Luthy, 1984; Seredych and Gierak, 2004; Ania et al., 2007a; Valderrama et al., 2007a,b, 2008).

It is generally accepted that non-polar compounds, such as naphthalene, are predominantly retained due to dispersive forces, as opposed to the adsorption of polar compounds involving specific interactions (Radovic et al., 2000). However, at the solid/liquid interface the mechanism of adsorption becomes quite complex. Besides the expected adsorbate-adsorbent interactions, one must

consider the likely solvent-adsorbate and solvent-adsorbent interactions that arise when the liquid phase is not a pure compound but a solution. The preferential adsorption of a targeted probe can be significantly suppressed by competitive retention of a second component (i.e., solvent) with a high affinity towards the adsorbent (Ania et al., 2008; Cabal et al., 2009). In other words, adsorption capacity, selectivity and/or rate of retention can be dominated by the hydrophobic character of the adsorbent and the interactions with the solvent. Contrary to aqueous phase (Valderrama et al., 2007a,b, 2008; Ania et al., 2007b, 2008; Long et al., 2008), investigations on the equilibrium and kinetics of adsorption of organic pollutants from organic media are very scarce.

The goal of this study was to explore the kinetics of naphthalene retention in various media of different polarities, ranging from high (water) to low dielectric constants (cyclohexane and heptane). This compound was chosen as representative PAH in our study, given that it is one of the most frequently found in wastewater from industrial activities by using various organic solvents, the effects of medium polarity and solvent competitiveness on the kinetics of adsorption of a non-polar aromatic compound (naphthalene) from diluted solutions were investigated.

2. Experimental

2.1. Materials

The adsorbent used in this work is a commercial granular activated carbon produced by physical activation of coal and supplied

^{*} Corresponding author. Tel.: +34 985 119090; fax: +34 985 297662.
E-mail address: concha@incaz.csic.es (C.O. Ania).

by Agrovin S.A (Spain). Details on the methods of characterization along with a more detailed description have been reported previously (Ania et al., 2007b) and has been summarized in the Supplementary File.

Due to the low water solubility of naphthalene, the synthetic naphthalene aqueous solutions were prepared from a stock solution in ethanol by adequate dilution in deionized water. Final aqueous solutions contain less than 5 wt.% alcohol. All the chemicals of the highest purity were purchased from Panreac.

2.2. Adsorption studies

Kinetics measurements of naphthalene adsorption were explored from batch experiments at 30 °C using water, cyclohexane or heptane as the solvents, as described elsewhere (Ania et al., 2008). Briefly, about 50 mg of the activated carbon were accurately weighed and placed in dark glass flasks containing a constant volume of naphthalene solution of initial concentration 30 mg L⁻¹. The suspensions were vigorously stirred (100 rpm) in a thermostatic regulated bath. Small samples of the solution (~1.5 mL) were taken out at predetermined time intervals to measure the evolution of the adsorbate concentration in the supernatant liquid, using a UV spectrometer. The extracted samples were reintroduced in the flasks in order to avoid changes in the total volume of solution. Blank experiments were also carried out to verify that losses by volatilization or adsorption on the flask walls do not occur. The amount adsorbed, q_t , was calculated from the equation

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (1)$$

where C_0 is the initial concentration, C_t the remaining concentration on the solution, V is the volume of the solution and m the mass of the adsorbent.

2.3. Kinetic theoretical models

Naphthalene adsorption kinetics on an activated carbon from diluted solutions with different media was modelled by using several simplistic mathematical expressions that include the pseudo-first (Lagergren, 1898), pseudo-second order (Vinod and Anirudhan, 2003) and the Elovich model (Chien and Clayton, 1980). In the latter, the sorption process is described as a group of mechanisms such as diffusion in the bulk solution, surface diffusion, and activated catalytic surfaces. The simplified version of the Elovich equation, proposed by Chien and Clayton (1980) was used:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (2)$$

where α and β are the parameters of the Elovich rate equation obtained by linear regression analysis of the $q_t = f(t)$ function.

The intraparticle diffusion model developed by Weber and Morris (1963) was also used as a first approach for describing adsorption processes on the activated carbon. The equation can be written as follows:

$$q_t = k_p t^{1/2} + B \quad (3)$$

where k_p is the intraparticle diffusion rate constant (mg g⁻¹ min^{-1/2}) and B (mg g⁻¹) is a constant that gives idea about the thickness of the boundary layer.

3. Results and discussion

The mechanism and kinetics of liquid phase adsorption of PAH on porous adsorbents have been reported in a number of studies (Sarkar et al., 2003; Chang et al., 2004; Ania et al., 2007a,b; Valder-

rama et al., 2007a,b, 2008; Gök et al., 2008; Long et al., 2008). Whereas most investigations focus on the adsorption from aqueous solutions, scarce research has been carried out on organic solutions (Ania et al., 2008; Cabal et al., 2009). In this study, our aim was to investigate the effect of the hydrophobic/hydrophilic nature of the solvent on the kinetics of adsorption of naphthalene on activated carbons. Using solvents of increasing polarity, this work envisages the perspective of the competitive adsorption arising from the interactions adsorbate-solvent and adsorbent-solvent.

The evolution of the concentration of naphthalene as a function of time, plotted as C/C_0 along time, is shown in Fig. 1. It can be observed that there is an initial stage where naphthalene uptake is very fast, followed by a second one in which the uptake steadily increases up to equilibrium conditions. The fast initial stage is sharper in water medium, where the removal of naphthalene is almost complete within few hours. The longer retention times required to reach equilibrium when adsorption occurs from organic solvents point out the larger affinity of naphthalene molecules toward the organic phase (compared to the aqueous solution). This observation is also corroborated by the fact that naphthalene uptake is largely suppressed when adsorption occurs from organic solution compared to aqueous phase. This seems reasonable given the higher solubility of naphthalene in organic solutions (see Table S2 in the Supplementary Information file) and the simultaneous (competitive) adsorption of the solvent in dilute solutions.

Fig. 2 shows the results of the naphthalene kinetics data fit to the various theoretical models. The corresponding kinetic parameters extracted from the different equations are compiled in Table 1. The determination coefficient (R^2) and the linear regression coefficient (r^2) were used to evaluate the adequacy of the different models to fit the adsorption process. The determination coefficients were calculated by means of the equation (Chen et al., 2004):

$$R^2 = 1 - \frac{\sum (y_i - \bar{y})^2}{\sum (y_i - y_m)^2} \quad (4)$$

where y_i , \bar{y} , and y_m are the experimental and predicted data, and the average of the experimental values, respectively.

Based on the correlation coefficients for linear regression (r^2), it is difficult to distinguish between all three models, and the sorption of naphthalene seems to be well represented by three kinetic models studied. However, the low coefficient of determination (R^2)

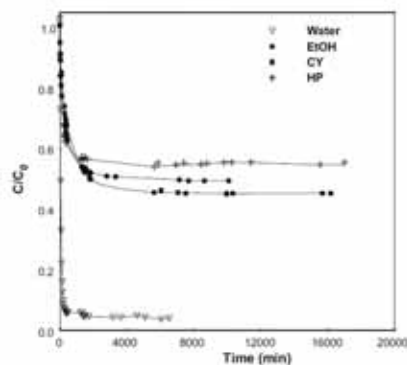


Fig. 1. Concentration evolution of naphthalene in the different solvents.

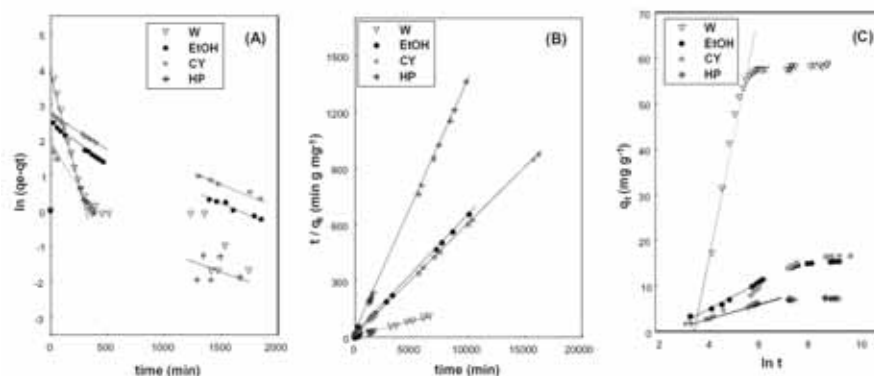


Fig. 2. Kinetic experimental data fitted to (A) pseudo-first-order model, (B) pseudo-second order model, and (C) Elovich model on the different solvents: water (W), ethanol (EtOH), cyclohexane (CY) and heptane (HP).

Table 1

Parameters of pseudo-first-order, pseudo-second-order, and Elovich models for naphthalene adsorption from different solvents: k_1 rate constants; k_2 initial adsorption rate; $t_{1/2}$ half-life time; s and β , the initial sorption rate and surface coverage, respectively; and B the boundary layer thickness.

	Water	Ethanol	Cyclohexane	Heptane
Pseudo first order				
(first step)				
$k_{11} \times 10^3$ (min ⁻¹)	11.7	2.4	2.0	3.8
r^2	0.984	0.993	0.996	0.995
R^2	0.362	0.469	0.946	0.407
(second step)				
$k_{12} \times 10^3$ (min ⁻¹)	–	1.3	1.1	–
r^2	–	0.960	0.981	–
Pseudo second order				
$k_2 \times 10^3$ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	7.2	4.1	2.1	20.4
h_0 (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	2.49	0.100	0.063	0.110
$t_{1/2}$ (min)	24	156	272	67
r^2	0.999	0.999	0.999	0.999
R^2	0.916	0.992	0.997	0.993
Elovich				
s (g mg ⁻¹)	1.69	0.33	0.17	0.33
β (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	0.05	0.36	0.31	0.82
r^2	0.984	0.994	0.986	0.940
R^2	–	0.814	0.8	–
Intraparticle diffusion				
k_p (mg g ⁻¹ min ^{-0.5})	1.26	0.16	0.24	0.30
R (mg g ⁻¹)	36.3	7.8	5.2	0.5
r^2	0.964	0.993	0.991	0.994
External diffusion				
$k_e \times 10^3$ (min ⁻¹)	66.3	7.75	7.58	–

obtained with the Elovich and pseudo-first-order models suggest that they may not be suitable to describe the kinetics of naphthalene adsorption on activated carbons. In contrast, the pseudo-second order model gives satisfactory fitting with high correlation and determination coefficients. Moreover, the amount adsorbed – q_e – predicted by this model agrees better with the experimental data obtained for all the solvents studied, as shown in Table 2. Thus, the pseudo-second order model is more suitable to describe the adsorption kinetics of naphthalene from liquid phase. Similar results on the retention of several PAH from aqueous phase using

activated carbons and zeolites have been reported (Chang et al., 2004; Valderrama et al., 2007a,b, 2008).

Concerning the pseudo-second order rate constant, k_2 , the values quoted in Table 1 follow the sequence: heptane > water > ethanol > cyclohexane. In aqueous medium, the rate constants are comparable to those reported for various polycyclic aromatic hydrocarbons on carbon-based adsorbents (Valderrama et al., 2007a,b, 2008). Moreover, the value obtained for heptane is an order of magnitude larger than the values corresponding to the other solvents. A close look to these values indicates that there does not

Table 2

Comparison of experimental adsorption capacities (q_e (mg g⁻¹)) with those predicted by theoretical models for the retention of naphthalene from the different solutions.

Solvent	Experimental	Pseudo 1st order	Pseudo 2nd order
Water	58.36	46.93	58.82
Ethanol	15.41	11.96	15.70
Cyclohexane	16.63	15.11	17.15
Heptane	7.22	5.84	7.34

seem to be a direct correlation between the rate constant (k_2) and either the polarity (hydrophobic nature) of the solvent or the solubility of naphthalene (Table S2 in Supplementary Information). For instance, the kinetics from heptane solutions (high naphthalene solubility) is almost three times faster than in water, where the solubility is significantly reduced.

Naphthalene solubility in the studied media may be linked to the Gibbs energy of solution, which being smaller in the organic solvents (lower positive values of ΔG_{sol} ; see Table S2 in the Supplementary Information) favours the solubility of naphthalene in the liquid phase and therefore hinders the uptake in the carbonaceous solid phase. Similar observations had been observed at equilibrium (Ania et al., 2008; Cabal et al., 2009); if the uptake is normalised vs the solubility of naphthalene in the different solvents, the data does not follow the expected trend due to solvent affinity, and the effect of the restricted accessibility is underlined.

Besides the polarity and solubility, the size of the solvents do not explain the trend observed for k_2 constant since heptane does not account for the smallest dimension among the different media (i.e., 0.28, 0.42, 0.45 and 0.48 nm for water, heptane, ethanol and cyclohexane, respectively (Webster et al., 1998; see further information in the Supplementary File). Therefore to understand this observation, one should take into consideration a combination of several factors including polarity, solubility, accessibility and competitive effects.

On the one hand, the affinity of non-polar naphthalene towards the liquid phase (i.e., bulk solution) is enhanced when non-polar organic solvents (i.e., heptane and cyclohexane) are employed, as confirmed by the solubility data and Gibbs energies of solution (Table S2 in Supplementary Information). On the other hand, the hydrophilic/hydrophobic nature of the solvent cannot be disregarded in diluted solutions, where the solvent can compete with naphthalene for the active sites of adsorption on the activated carbon. The competitive effect of the solvent would be controlled by its affinity for the carbon surface (wettability) and/or accessibility restrictions. In the case of activated carbons, non-polar solvents present higher affinity for the carbon surface; therefore the wettability of the carbon is enhanced when adsorption occurs from heptane and cyclohexane than from water and ethanol. Additionally, earlier investigations (Cabal et al., 2009) have demonstrated that the small pores (narrow micropores) are not accessible for the large cyclohexane molecules. This factor becomes important taking into account that, for this activated carbon, the contribution of narrow microporosity accounts for 30% of the overall pore volume (Table S1 and Fig. S1 in the Supplementary Information). This fact should contribute to decelerate the overall adsorption rate of naphthalene on the carbon when cyclohexane is used as solvent.

Based on the 2nd order model, the initial adsorption rate (h_0) and the half adsorption time ($\tau_{1/2}$) can be estimated according to the equations:

$$h_0 = k_2 q_e^2 \quad (5)$$

$$\tau_{1/2} = 1/k_2 q_e \quad (6)$$

Half-adsorption time, $\tau_{1/2}$, is defined as the time required for the adsorption to take up half as much naphthalene as the amount

adsorbed when the equilibrium is reached, and it is often used as a measure of the overall adsorption rate.

The highest initial adsorption rate (h_0) is obtained from the aqueous solution (Table 1), being between 20 and 40 times larger than for the other solvents. Again, this parameter does not follow a clear tendency with the polarity of the solvents, as ethanol and heptane show similar values which are about 1.6 times higher than in the case of cyclohexane. This could be attributed to the above-mentioned accessibility restrictions for cyclohexane molecules that are known to hinder the amount adsorbed (Ania et al., 2008; Cabal et al., 2009). Thus, it appears that not only the equilibrium uptake is restricted but also the rate of adsorption may be affected, as both the global adsorption rate (k_2) and the initial rate of adsorption (h_0) are slowed down.

The elapsed time for half naphthalene uptake ($\tau_{1/2}$) follows the sequence: water (24 min) < heptane (67 min) < ethanol (156 min) < cyclohexane (272 min). Faster adsorption kinetics is obtained for the most hydrophilic and hydrophobic media, (water and heptane solutions, respectively) with ethanol and cyclohexane lagging behind.

In sum, the pseudo-second order model fits adequately the experimental data. The adsorption rate depends on manifold factors: the polarity of the medium (i.e., solvent hydrophobicity) that governs both the affinity of naphthalene molecules towards the solution and the competition of the solvent for the adsorption sites, and by the accessibility of the probes to the porosity of the adsorbent.

3.1. Analysis of intraparticle diffusivity mechanisms

In this study, the intraparticle diffusion model Eq. (3) has been used as a first approach for identifying the limiting adsorption step and the diffusion/transport mechanisms during naphthalene adsorption on an activated carbon from different media (Fig. 3).

The multi-linear nature of the intraparticle diffusion plots for all the solutions indicates the simultaneous occurrence of several adsorption stages: boundary layer diffusion, followed by intraparticle diffusion in the inner porosity of the carbon materials, and finally the equilibrium. Similar behaviours have been reported for the retention of various molecules on activated carbons (Koumanova et al., 2003; El-Khaiary, 2007; Asfour et al., 1985; Chen et al., 2003; Kannan and Sundaram, 2001). All the solvents displayed three differentiated stages, with the exception of heptane that exhibits only two linear parts. The first linear step represents the external mass transfer (adsorbate diffusion in the boundary layer); the second one accounts for the gradual adsorption stage where naphthalene molecules diffuse through the porosity of the activated carbon, and finally a horizontal line illustrates the plateau of the equilibrium (Medley and Andrews, 1959), which is nearly parallel in all the solvents. In the case of heptane, the boundary diffusion is not observed, the first linear stage being attributed to the intraparticle diffusion.

The rate constants of external mass transfer (k_e) were determined from the slope of the C/C_0 plot against time (Fig. 1), fitting the data corresponding to the first linear region governed by the boundary diffusion (i.e., external mass transfer is dominant). The largest value (Table 1) obtained when adsorption occurs from the aqueous solution (ca. nine times higher than for the organic solvents) indicates a fast external diffusion, in good agreement with the experimental observations (Fig. 1). In contrast, ethanol and cyclohexane displayed similar values, despite their different polarity.

The time elapsed until intraparticle diffusion starts controlling the rate of adsorption increased with the hydrophobicity of the solvent, ranging from 120 min in the case of water, up to 366 and 374 min for ethanol and cyclohexane, respectively. Thus it appears

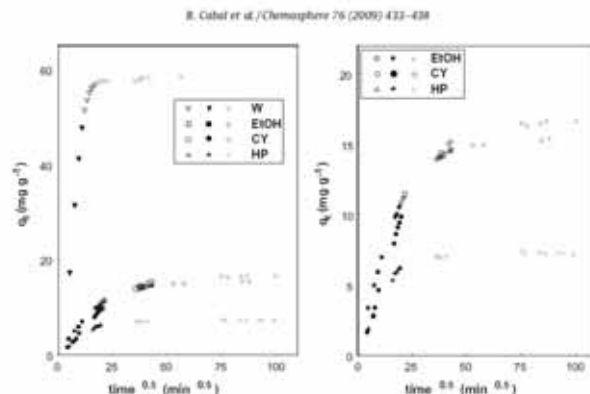


Fig. 3. Intraparticle diffusion plots for the adsorption of naphthalene in different solvents: water (W), ethanol (EtOH), cyclohexane (CY) and heptane (HP). The distinctive stages areas appear in different colors.

that the diffusion of naphthalene molecules through the boundary layer is favoured in aqueous solution, likely due to its lower affinity for water.

The intraparticle diffusion parameter, k_p , was determined from the slope of the second linear region in Fig. 3 (first linear region for heptane). The calculated values (Table 1) follow the sequence water > heptane > cyclohexane > ethanol. A linear correlation is obtained with the hydrophobicity of the organic solvents (Fig. 4) expressed in terms of their octanol-water-coefficient partition coefficient, K_{ow} . This points out that the affinity of naphthalene to the liquid phase (which increases with the hydrophobicity of the solvent) also influences the adsorption rate.

In contrast the intercept, which is associated to the boundary layer thickness (B), increases with the polarity of the solvent (Table 1). The lowest value is obtained for heptane (the intercept is almost zero), indicating a small film resistance to mass transfer surround-

ing the adsorbent particle. This fact, along with the absence of the mass transfer linear section in Fig. 3, suggests that the stage of pore (intraparticle) diffusion is the limiting step in the rate of the global adsorption process. This also confirms that the mobility of the naphthalene/heptane system is higher, which is in good agreement with the faster overall adsorption rate evaluated from the pseudo-second order constant (Table 1).

Moreover, a linear correlation has been found between the boundary thickness (B) and the amount adsorbed evaluated at the equilibrium plateau ($q^2 = 0.992$), confirming the tendency of naphthalene molecules to remain in the organic solutions.

Thus naphthalene adsorption rate from heptane solutions can be understood in terms of the solvent properties and the occurrence of competitive adsorption. Being a highly hydrophobic molecule, heptane competes with naphthalene for the active sites on the activated carbon. Since diluted solutions are used, the diffusion of heptane inside the porosity of the carbon is expected to be favoured (higher wettability and/or affinity), and therefore the external mass transfer is enhanced (kinetic restrictions negligible). On the contrary, the pore diffusion process would be decelerated likely at expenses of the competitive effects.

As for the equilibrium plateau (last stage), this is achieved in the aqueous solution after 180 min, whereas longer times are required for the organic solvents (above 1000 min). This confirms the longer times needed for the organic solvents to reach equilibrium deduced from the experimental assays.

4. Conclusions

The adsorption of naphthalene on activated carbon from various solution media is best described by the pseudo-second order reaction kinetics which provides the best correlation of the data regardless the polarity of the solvents employed. However, it is evidenced that the retention of naphthalene on different media is a complex process and the overall adsorption process can not be sufficiently described by a single kinetic model. Intraparticle diffusion played an important role, but it cannot be considered as the sole rate-limiting step during the adsorption within the studied systems.

The global adsorption rate of naphthalene appeared to be controlled simultaneously by external (boundary layer) followed by

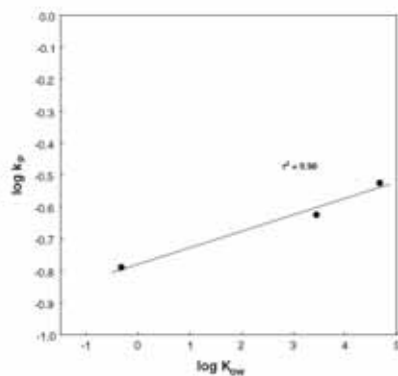


Fig. 4. Correlation between the intraparticle diffusion rate constant and the polarity of the media, determined as the octanol-water-coefficient K_{ow} .

intraparticle diffusion in the porosity of the activated carbon when water, ethanol and cyclohexane are used as solvents. In the case of heptane, only two stages were observed (pore diffusion and equilibrium), suggesting that the limiting stage is the intraparticle diffusion. The low value of the boundary thickness supports this observation.

The affinity and solubility of naphthalene molecules with the solvent strongly affects both the adsorption rate and the amount adsorbed. The dependence of intraparticle diffusion constant with the solvent hydrophobicity, confirms that the adsorbate–solvent affinity decreases the rate of adsorption. On the other hand, the linear correlation between the boundary thickness and the amount adsorbed at the equilibrium plateau also confirms the tendency of naphthalene molecules to remain in the solution when organic solvents are used as adsorption media, thereby reducing the overall amount adsorbed.

Acknowledgements

The authors thank the support of the Spanish MICINN (CTM2008-01956). COA thanks her Ramon y Cajal research contract.

Appendix A. Supplementary material

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at doi:10.1016/j.chemosphere.2009.04.002.

References

- Ania, C.O., Cabal, B., Parra, J.B., Arellano, A., Arias, R., Pis, J.J., 2008. Naphthalene adsorption on activated carbons using solvents of different polarity. *Adsorption* 14, 343–355.
- Ania, C.O., Cabal, B., Parra, J.B., Pis, J.J., 2007a. Importance of the hydrophobic character of activated carbons on the removal of naphthalene from the aqueous phase. *Adsorption* 13, 155–168.
- Ania, C.O., Cabal, B., Pevida, C., Arellano, A., Rubiera, F., Parra, J.B., Pis, J.J., 2007b. Removal of naphthalene from aqueous solution on chemically modified activated carbons. *Water Res.* 41, 333–340.
- Asfour, H.M., Fadaei, O.A., Nasser, M.M., El-Feundi, M.S., 1985. Equilibrium studies on adsorption of basic dyes on hard wood. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 35, 21–27.
- Cabal, B., Ania, C.O., Mouzo, P.A.M., Ribeiro Carrott, M.M.L., Carrott, P.J.M., Parra, J.B., Pis, J.J., 2009. Competitive naphthalene adsorption on activated carbons: effect of porosity and hydrophobicity. In: *Proceedings of Characterization of Porous Solids*, Royal Chemistry Society (accepted).
- Chang, C.F., Chang, C.Y., Cheng, K.H., Tzeng, W.T., Shie, J.L., Chen, Y.H., 2004. Adsorption of naphthalene on zeolite from aqueous solution. *J. Colloid Interface Sci.* 277, 29–34.
- Chen, J.P., Wu, S., Chong, K.H., 2003. Surface modification of a granular activated carbon by citric acid for enhancement of copper adsorption. *Carbon* 41, 1979–1986.
- Chien, S.H., Clayton, W.R., 1980. Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 44, 265–268.
- Directive 2000/60/EC, 2000. EU Water Framework Directive. Official Journal L 327.
- Dooben, P.E.T. (Ed.), 2003. PAHs: An Ecotoxicological Perspective. Ecological and Environmental Toxicology Series. Wiley, New York.
- El-Khary, M.I., 2007. Kinetics and mechanism of adsorption of methylene blue from aqueous solution by nitric acid treated water hyacinth. *J. Hazard. Mater.* 147, 28–36.
- Gök, Ö., Özcan, A.S., Özcan, A., 2008. Adsorption kinetics of naphthalene onto organo-spiolite from aqueous solutions. *Desalination* 220, 96–107.
- Karacan, N., Sunaralan, M.M., 2001. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons: a comparative study. *Dyes Pigments* 51, 25–40.
- Koustaneva, B., Peewa, P., Allen, S.J., 2003. Variation of intraparticle diffusion parameter during adsorption of p-chlorophenol onto activated carbon made from apricot stones. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 78, 582–587.
- Lagergren, S., 1898. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *K. Sven. Vetenskapsakad. Handl.*, vol. 24, pp. 1–39.
- Long, C., Liu, J., Li, A., Hu, D., Liu, F., Zhang, Q., 2008. Adsorption of naphthalene on to carbon adsorbents from waste ion exchange resin: equilibrium and kinetic characteristics. *J. Hazard. Mater.* 150, 656–661.
- Medley, J.A., Andrews, M.W., 1959. The effect of a surface barrier on uptake rates of dye into wool fibers. *Text. Res. J.* 29, 398–403.
- Radovic, L.R., Moreno-Castilla, C., Rivera-Utrilla, J., 2000. Carbon materials as adsorbents in aqueous solutions. In: *Radovic, L.R. (Ed.), Chemistry and Physics of Carbon*, vol. 27. Dekker, New York, pp. 227–406.
- Sarkar, M., Acharya, P.K., Bhattacharya, R., 2003. Modelling the adsorption kinetics of some priority organic pollutants in water from diffusion and activation energy parameters. *J. Colloid Interface Sci.* 266, 28–32.
- Seredych, M., Gierak, A., 2004. Influence of water on adsorption of organic compounds from its aqueous solutions on surface of synthetic active carbons. *Colloid Surface A* 245, 61–67.
- Valderrama, C., Cortina, J.L., Farran, A., Gamisans, X., Luo, C., 2007a. Kinetics of sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons onto granular activated carbon and Macropore hyper-cross-linked polymers (MN200). *J. Colloid Interface Sci.* 310, 35–46.
- Valderrama, C., Gamisans, X., de la Hoz, A., Farran, A., Cortina, J.L., 2007b. Kinetics of polycyclic aromatic hydrocarbons removal using hyper-cross-linked polymeric sorbents Macropore Hyperol MN200. *React. Funct. Polym.* 67, 1515–1529.
- Valderrama, C., Gamisans, X., de la Hoz, A., Farran, A., Cortina, J.L., 2008. Sorption kinetics of polycyclic aromatic hydrocarbons removal using granular activated carbon: intraparticle diffusion coefficients. *J. Hazard. Mater.* 157, 386–396.
- Vinod, V.P., Annadurai, V.S., 2003. Adsorption behaviour of basic dyes on the humic acid immobilized pillared clay. *Water Air Soil Poll.* 150, 193–217.
- Walters, R.W., Luthy, R.G., 1984. Equilibrium adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from water onto activated carbon. *Environ. Sci. Technol.* 18, 395–403.
- Wybot, W.J., Morris, J.C., 1961. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *J. Sanit. Eng. Div. ASCE* 89, 31–40.
- Webster, C.E., Drago, R.S., Zerner, M.C., 1998. Molecular dimensions for adsorptives. *J. Am. Chem. Soc.* 120, 5509–5516.
- Williams, P.T., 1990. Sampling and analysis of polycyclic aromatic compounds from combustion systems – a review. *J. L. Energy* 63, 22–30.
- WHO, 2006. Guidelines for drinking-water quality. World Health Organization Press, Switzerland (First addendum to third edition vol. 1 Recommendations).

Edited by S Kaskel, P Llewellyn, F Rodríguez-Reinoso and N A Seaton

Characterisation of Porous Solids VIII

Proceedings of the 8th International Symposium
on the Characterisation of Porous Solids



RSC Publishing

COMPETITIVE NAPHTHALENE ADSORPTION ON ACTIVATED CARBONS. EFFECT OF POROSITY AND HYDROPHOBICITY

B. Cabal¹, CO Ania¹, PAM Mourão², MML Ribeiro Carrott², PJMCarrott², JB Parra¹, JJ Pis¹

¹ Instituto Nacional del Carbón, CSIC, Apartado 73, 33080 Oviedo, Spain

² Centro de Química de Évora and Departamento de Química, Universidade de Évora, Colegio L. A. Verney, 7000-671 Évora, Portugal

1 INTRODUCTION

Liquid phase adsorption is more complex than gas adsorption due to the interactions that arise inside the multi-component liquid solution.^{1,2} Besides the expected/desired adsorbate-adsorbent interactions, the solvent also plays an important role in establishing the degree of retention. In other words, adsorption capacity can be dominated by the selectivity and thus the preferential adsorption of the targeted probe may be significantly suppressed by competitive retention of a second component.¹⁻⁷ This is particularly remarkable in diluted solutions (i.e. low surface coverage) where the solvent concentration is very high, being noteworthy the solvent-adsorbent interactions. Thus, a 3-way approach covering adsorbate-adsorbent, adsorbate-solvent and the likely competitive adsorbent-solvent interactions must be considered.

The goal of this work was to investigate the mechanism of competitive adsorption of naphthalene on activated carbons from diluted solutions. The polarity of the adsorption media was varied, by selecting solvents ranging from high to low dielectric constants (ethanol, cyclohexane and heptane). By altering the hydrophobicity of the adsorption media, the preferential adsorption of the organic probe is changed; therefore the selectivity and efficiency of naphthalene adsorption may be tuned by optimising the features of the adsorbent upon the adsorption media.

2 METHODS

2.1 Characterisation of the adsorbents

The carbons chosen for this study have been described in detail elsewhere.⁸ A coal based activated carbon -B- supplied by Agrovin (physical activation) was used as starting material. The sample was oxidised using nitric acid (BN60) and ammonium persulfate (BS). Details of the oxidation procedure have been described elsewhere.⁹ Textural characterisation was carried out by measuring the N₂ (Micromeritics ASAP 2010M) adsorption isotherms at -196 °C. Before the experiments, the samples were outgassed under vacuum at 120 °C overnight. The N₂ isotherms were used to calculate the specific surface area, S_{DFT}, total pore volume, V_{TOTAL}, and micro-, mesopore volumes, which were

evaluated by means of the DFT model. Further characterisation was performed by ultimate analysis.

The heptane, cyclohexane and ethanol vapour adsorption isotherms at 25 °C were determined gravimetrically in an apparatus equipped with a CI Electronics MK2 vacuum microbalance and Edwards Barocel 600 (0–1000 torr) capacitance manometers. Blank measurements indicated that buoyancy corrections were negligible. Initially all samples were outgassed at 120 °C for 8 h. The saturation pressure and density of each adsorptive at the working temperature were calculated from the data and equations given in the literature.¹⁰ The physical properties of the organic vapours used are shown in Table 1.

Table 1 Physical properties of the selected organic vapours¹⁰ and naphthalene solubility¹¹

	d_{min} [nm]	Molar volume (cm ³ /g)	Dielectric constant (ϵ)	Kow	Density (g/cm ³)	Naphthalene Solubility (mole fraction x_1)
Heptane	0.43	146.6	1.9	31623	0.680	0.130
Cyclohexane	0.48	108.1	2	2200	0.774	0.149
Ethanol	0.45	58.4	24	0.48	0.784	0.040

2.2 Adsorption from solution

Details of the experimental procedure for evaluating naphthalene adsorption isotherms have been reported elsewhere.⁸ Briefly, naphthalene equilibrium adsorption isotherms were obtained from batch experiments at 30 °C using cyclohexane, heptane and ethanol as solvents.

3 RESULTS AND DISCUSSION

Adsorption of naphthalene on activated carbons from different media –including water and hydrocarbon solutions– has been reported in a previous study.^{7, 8} The effects of the carbon polarity and solvent hydrophobicity were discussed there. Briefly, the results showed that when adsorption takes place from an aqueous solution, the preferential adsorption of non-polar naphthalene takes place on hydrophobic carbons; simultaneous water anchoring to the hydrophilic centres on polar carbon surfaces leads to reduced naphthalene adsorption upon oxidation treatments of the carbons. In contrast, naphthalene uptake is favoured in adsorbents of increasing polarity when adsorption takes place from organic media (i.e., heptane). This finding was explained in terms of competitive solvent adsorption and solvent-adsorbate affinity (i.e., solvation effects), disregarding the effect of the accessibility of the solvents to the porous structure of the carbons.

The purpose of this paper was to extend the previous study, incorporating a third approach: the effect of the accessibility of the solvent to the porous structure of the carbons on the competitive naphthalene adsorption on activated carbons. Taking into account the differences in the molecular dimensions of the selected organic solvents (Table 1), it seems reasonable to think that the accessibility of the adsorbate/solvent system to the inner pore network (and therefore to the active sites for adsorption) may be limited by the ratio pore width:diameter of the solution constituents (naphthalene and the corresponding solvents). Thus, a key factor resides on a reliable characterisation of the porosity of the activated carbons. For this reason, we have carried out adsorption of the selected organic vapours to complement the characterisation of the porous features obtained from gas adsorption.

3.1 Textural and chemical properties of the studied carbons

The main textural parameters of the series of modified carbons obtained from gas adsorption are shown in Table 2. A detailed analysis about the effect of the oxidation treatment on the textural properties of the activated carbons has been previously reported. Here we merely report the main parameters for data interpretation.⁸ Briefly, oxidation with ammonium persulfate (sample BS) slightly modifies the porosity of the raw carbon, as seen by a small decrease in the pore volume and surface area. In contrast, oxidation in 60 % nitric acid brought about a partial collapse of the porous network, particularly in the micropore range. In addition, wet oxidation incorporated a large amount of oxygen groups mainly of acidic nature, as corroborated by the oxygen content and the values of point of zero charge, varying from 9 pH units for sample B and between 2-3 units for the oxidised counterparts.

Table 2 Main chemical and textural parameters of the studied activated carbons obtained by N_2 adsorption isotherms at $-196\text{ }^\circ\text{C}$

Oxygen [wt. %]		S_{DFT} [m^2g^{-1}]	V_{TOTAL} [cm^3g^{-1}]	$V_{\text{MICROPORES}}$ [cm^3g^{-1}]	$V_{\text{MESOPORES}}$ [cm^3g^{-1}]
1.9	B	1095	0.646	0.337	0.134
11.6	BS	1000	0.559	0.326	0.094
17.2	BN60	798	0.447	0.242	0.091

The changes in the surface chemistry and the porosity of the carbons due to oxidation will play an outstanding role in the performance towards the adsorption of naphthalene from solution. While the textural features control the accessibility of the adsorbate-solvent systems, the polarity of the carbons (i.e., hydrophobic character) governs the appearance of competitive effects that could lessen the retention of the targeted probe. The accessibility to the porosity may be restricted by the pore sizes of the carbons and the diameters of the probes (adsorbate and solvents). Molecules such as heptane and ethanol, having small molecular diameters (Table 1) should be able to enter the narrowest pores of the adsorbents, whereas some small pores could be excluded for larger hydrocarbons. In order to investigate the effect of the accessibility, we have measured the adsorption isotherms of the organic vapours that have been employed as solvents in the removal of naphthalene from solutions.

3.2 Adsorption of organic vapours

For each sample, the adsorption isotherms of ethanol, cyclohexane and heptane at $25\text{ }^\circ\text{C}$ are shown in Figure 1. The adsorbed amounts in this figure are expressed in terms of equivalent liquid volumes, obtained by assuming the values of density compiled in Table 1, to facilitate the comparison among the various molecules.

The adsorption isotherms of all the organic vapours are type I, regardless of the nature of the activated carbon, characterised by a rapid and high adsorption at very low relative pressures; the saturation plateau is not parallel to the relative pressure axis, indicating that the microporous adsorbents contain a large portion of mesopores. These results are in good agreement with previous characterisation based on nitrogen adsorption data (Table 2).

It should be noted that the adsorption of heptane and cyclohexane is enhanced by the elimination of oxygen on the carbon surface.¹² Both isotherms are parallel in the whole

range of relative pressures, regardless of the hydrophobic/hydrophilic nature of the adsorbent. In contrast, the ethanol isotherm of carbon B shows two types of behaviour depending on the degree of coverage. This observation enables two different regimes to be distinguished: i) the effect of the surface chemistry modification and ii) of the pore volume.

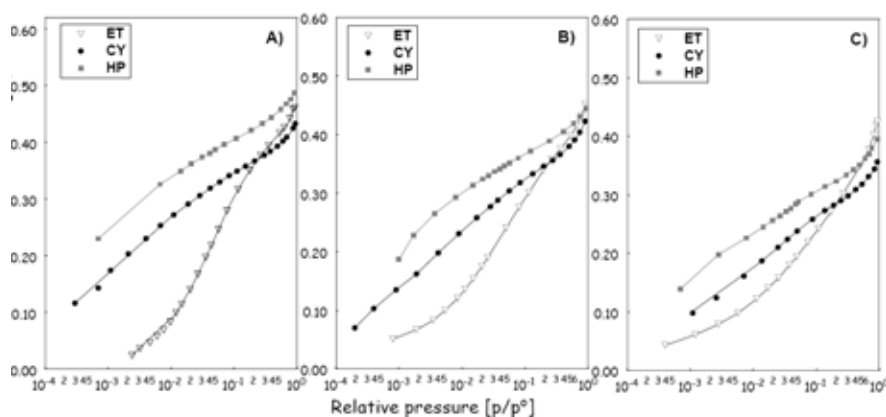


Figure 1 Adsorption isotherms of ethanol (ET), cyclohexane (CY) and heptane (HP) at 25 °C on A) the as received carbon, B) and C), oxidised BS and BN60 samples, respectively.

The saturation region of the isotherms is more sensitive to the porosity of the adsorbents (accessibility). For a given carbon, the maximum uptake at the plateau (i.e., relative pressures close to unit) follows the general trend: heptane > ethanol > cyclohexane, with the exception of the most oxidised carbon BN60. The trend is in good agreement with the molecular diameters computed for these probes (Table 1). This result indicates the presence of size exclusion effects - heptane, having the smallest diameter, presents the largest uptake, which confirms that it is able to enter to a larger fraction of the porosity of the adsorbents, whereas some small pores (narrow micropores) seem to be excluded for the larger cyclohexane. This finding was further corroborated by the analysis of the vapour isotherms by means of the DR. The derived values of the micropore volume (W_0) and adsorption energies (E) are compiled in Table 3.

For this vapour (ca. cyclohexane), small decreases in pore volumes are observed; $W_{0\text{CY}}$ is ca. 10 % lower than the corresponding values for heptane in all the carbons. Taking into account that the micropore size distribution 'seen' by a particular adsorptive for a given carbon is a function of that adsorptive's size,¹⁴⁻¹⁶ this behaviour can be interpreted in terms of molecular sieving, whereby the effective size of cyclohexane appears to be sufficiently large for that molecule to be physically excluded from certain pores which are yet accessible to smaller probes (heptane and ethanol).

The adsorption energy decreases from heptane to cyclohexane to ethanol, in agreement with the isotherms. For heptane and cyclohexane, the E value decreases with the hydrophilic character of the carbons, whereas for ethanol the opposite trend is observed, indicating an increasing specific contribution to the adsorption energy as the surface is oxidised.

In contrast, the general trend followed at low coverage is heptane > cyclohexane > ethanol. This is attributed to the stronger dispersive interactions of heptane and

cyclohexane with the hydrophobic carbon pore walls, as compared to ethanol (shorter alkyl chain). The differences between the amount of ethanol and non-polar hydrocarbons adsorbed at low coverage decrease with the polarity of the adsorbent, confirming that the low relative pressure region is more sensitive to the surface chemistry of the carbons.

The ethanol isotherms of the three carbons are similar in the high pressure -low adsorption potential- regions, although clearly showing the effects of the surface chemistry in the low pressure (high potential) domains. Indeed, ethanol isotherms cross-over at relative pressures between 0.02 and 0.04. The amount adsorbed increased after oxidation (seen in the upward displacement of the initial region of the isotherms in BS and BN60), as a result of the formation of additional centres for specific adsorption via hydrogen bonding. The opposite trend is observed for the adsorption of the hydrocarbons (heptane and cyclohexane), indicating in this case the higher affinity of hydrophobic carbon surfaces towards non-polar hydrocarbons.

Table 3 Characteristics of the activated carbons derived from the DR equation applied to the vapour isotherms

	W _{o HP}	E _{HP}	W _{o CY}	E _{CY}	W _{o ET}	E _{ET}
	[cm ³ g ⁻¹]	[kJ mol ⁻¹]	[cm ³ g ⁻¹]	[kJ mol ⁻¹]	[cm ³ g ⁻¹]	[kJ mol ⁻¹]
B	0.426	24.13	0.384	19.02	0.453	9.04
BS	0.394	21.84	0.362	17.47	0.384	10.95
BN60	0.322	20.73	0.292	16.12	0.268	12.94

In the high pressure range, ethanol adsorption isotherms of non-polar B, and hydrophilic BS carbons are very similar. This fact confirms that the modification of the surface chemistry brought about by a mild oxidation treatment (accounting for the higher ethanol adsorption at low relative pressures), is accompanied by a slight change in the pore texture (Table 2), explaining the similar adsorbed amounts at relative pressures close to unity. On the other hand, the fall in the porous features with drastic oxidation explains the lower uptake of BN60 carbon at saturation, whereas at low relative pressures it superimposes with BS isotherms, as a consequence of the specific interactions.

In summary, the adsorption isotherms of the organic vapours revealed restrictions in the accessibility of the solvents to the inner porous network of the studied carbons. The adsorption of the larger cyclohexane molecule is restricted for the small pores, this not being the case for heptane or ethanol. Such limitations should be taken into consideration when investigating the overall performance towards adsorption capacity from the liquid phase. On the other hand, ethanol adsorption is sensitive to surface chemistry at low relative pressures, and it is more affected by texture at high relative pressures. This behaviour has also been observed for water vapour, methanol and ethanol in non-porous carbon blacks.¹³⁻¹⁵

3.3 Naphthalene retention from the liquid phase

Compared to water, naphthalene uptake is largely suppressed when adsorption occurs from organic solutions.⁷ This is expected given the higher solubility of naphthalene in organic solutions (i.e., solvent affinity) and the simultaneous (competitive) adsorption of the solvent in dilute solutions. However, based on the results inferred from the adsorption of vapours, the effect of the accessibility of the solvents to the porous structure of the carbons should not be disregarded. Therefore, it is expected that competitive solvent uptake would

depend not only on the affinity of the carbon surface for the solvent, but also on size exclusion effects. Additionally, given the naphthalene structure -flat molecule composed of two fused aromatic rings-, it seems reasonable that it would be preferentially adsorbed in a prostrate position (aromatic ring parallel to the pore walls, maximising dispersive interactions). Hence, we may assume that access of naphthalene to the carbon porosity is not restricted.

The experimental equilibrium adsorption isotherms for naphthalene retention are shown in Figure 2. It is interesting to note that for the most hydrophobic carbon -B-, the amount of naphthalene adsorbed does not correlate with the polarity of the solvent. For this sample, naphthalene adsorption from ethanol practically overlays the isotherm in cyclohexane and outperforms the uptake from heptane solution. Considering the hydrophilic nature of ethanol ($K_{ow} \sim 0.48$), this fact indicates that competitive adsorption of ethanol occurs at a low extent in carbons of intrinsic hydrophobic nature. However, one would expect a lower uptake from cyclohexane solution, due to competitive retention of the solvent and to the high solubility of naphthalene in this solvent (Table 1). The results obtained suggest that size exclusion effects may be occurring for this probe. If the solvent cannot access the porosity of the carbon, then the competitive effect is hindered and therefore the retention of naphthalene increases, overcoming the uptake from the alcoholic phase.

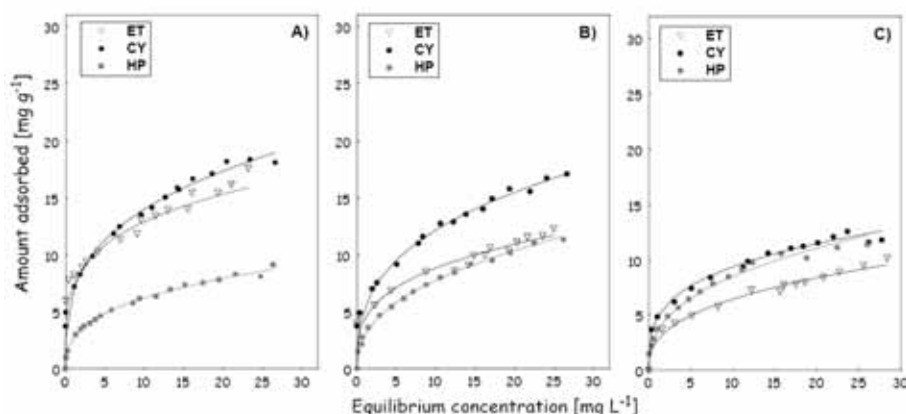


Figure 2 Naphthalene equilibrium adsorption isotherms from ethanol (Et), cyclohexane (CY) and heptane (HP) solutions on the as-received carbon (A), and its oxidised BS (B) and BN60 (C) counterparts.

In fact, if the amount adsorbed is normalised vs the solubility of naphthalene in the different solvents (Figure 3) the effect of the restricted accessibility of cyclohexane is underlined; the normalised isotherms do not follow the trend due to solvent affinity, and the uptake from cyclohexane is larger than expected.

A different trend was obtained for the oxidised samples, whose corresponding isotherms from alcoholic solution superimpose those in heptane. The behaviour is analogous to that found for adsorption from aqueous solutions, namely, the ability of the carbons to adsorb naphthalene from ethanol solutions strongly decreased with the polarity of the carbons. The retention is hindered by the formation of specific interactions between ethanol molecules and the surface functionalities. Such H-bonding probably occurs at the

pore entrances -where most surface functionalities are created-,¹⁷ leading to the formation of alcoholic clusters that impede the access and adsorption of naphthalene molecules in the inner porous structure.

Comparatively, naphthalene adsorption capacities in cyclohexane solutions are larger than in heptane solutions. This behaviour is an indirect consequence of their different molecular dimensions and hydrophobicity. Bearing in mind that cyclohexane present restricted access to the porosity of the carbons, it is clear that the retention of the adsorbate is favoured over the solvent. Analogously, a straightforward consequence of the higher accessibility of heptane to the porous structure is a strong competition for the adsorption sites. Heptane is more hydrophobic than cyclohexane (K_{ow} 31623 and 2200, respectively), thus it is expected to compete more effectively with naphthalene for the adsorption sites on the carbon. This is in good agreement with expectations, and similar results have been reported for other aromatic adsorbates.⁶

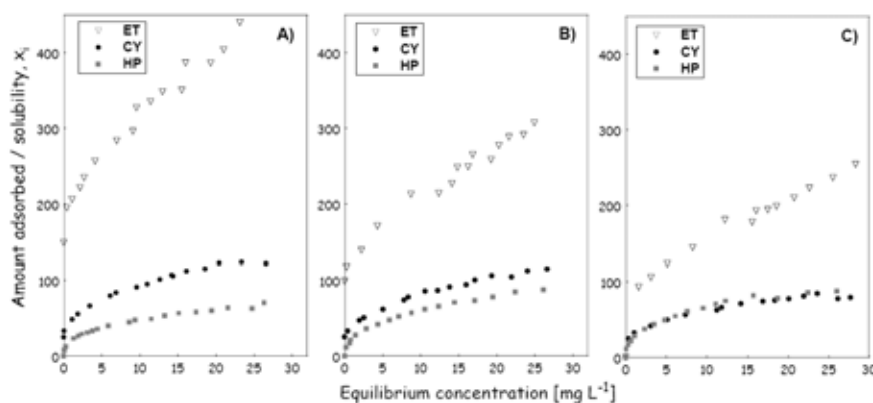


Figure 3 Normalised naphthalene equilibrium adsorption isotherms vs the solubility of naphthalene in the studied solvents (mole fraction, x_i): ethanol (ET), cyclohexane (CY) and heptane (HP) on the as-received carbon (A), and its oxidised BS (B) and BN60 (C) counterparts.

Moreover, the differences in the adsorption isotherms from cyclohexane and heptane gradually become smaller with increasing the carbon polarity. Due to the lower competitive effect of cyclohexane, the naphthalene retention experiences a notorious decrease as the polarity of the adsorbent increases. On the other hand, the decrease in the competitive heptane retention leads to a slightly higher naphthalene adsorption on the oxidised carbons in comparison with the original B carbon. Only in the case of the most oxidised carbon, BN60, both isotherms practically superimpose, indicating that for this sample the competitive retention of heptane is compensated (minimised) by the polarity of the carbon.

Summarising, although accessibility to the porosity of carbon adsorbents plays an important role in all adsorption processes, it is demonstrated that the affinity of the adsorbate-solvent and adsorbent-solvent systems govern the adsorption extent, due to undesirable but parallel competitive reactions.

4 CONCLUSIONS

Liquid phase adsorption using solvent molecules of different sizes and hydrophobicity can be an effective means of characterising the accessibility and mechanism of competitive adsorption. The results show that the surface polarity of the carbons can be modulated to favour the retention of a non-polar adsorbate (i.e., naphthalene), by controlling the competitive adsorption of the solvent. Oxidation of an activated carbon might result in a better adsorbent even of non-polar compounds, when the competitive adsorption of the solvent becomes important. However, one must also take into account the dimensions of the molecules, and therefore the accessibility to the porosity of the adsorbents. These factors would compensate the slight loss in pore structure and gain in polarity of oxidised carbons, when adsorption takes place from organic media.

Acknowledges

This work was partially supported by the Spanish MICINN (project CTM2008-01956). C.O.A. thanks the Spanish MEC for a Ramon y Cajal Research Contract.

5 REFERENCES

1. L.R. Radovic, C. Moreno-Castilla, J. Rivera Utrilla, in Carbon materials as adsorbents in aqueous solutions, ed. L.R. Radovic, Chemistry and Physics of Carbon, vol. 27, Dekker, New York 2000, p. 227.
2. P.J.M. Carrott, P.A.M. Mourao, M.M.L. Ribeiro Carrott, E.M. Gonçalves, *Langmuir*, 2005, **21**, 11863.
3. A.W. Marczewski, A. Derylo-Marczewska, M. Jaroniec, *Chemica Scripta*, 1988, **28**, 173.
4. A. Derylo-Marczewska, A.W. Marczewski, *Polish J. Chem.*, 1997, **71**, 618.
5. J. Pires, N.L. Pinto, A.P. Carvalho, M.B. de Carvalho, *Adsorpt.*, 2003, **9**, 303.
6. F. Ahnert, H.A. Arafat, N.E. Pinto, *Adsorpt.*, 2003, **9**, 311.
7. C.O. Ania, B. Cabal, J.B. Parra, A. Arenillas, B. Arias, J.J. Pis, *Adsorpt.*, 2008, **14**, 343.
8. C.O. Ania, B. Cabal, J.B. Parra, J.J. Pis, *Wat. Res.*, 2007, **41**, 333.
9. C.O. Ania, J.B. Parra, J.J. Pis, *Adsorpt. Sci. Technol.*, 2004, **22**, 337.
10. R.C. Reid, J.M. Prausnitz, B.E. Poling, *The Properties of Gases and Liquids*, McGraw-Hill, New York, 1986.
11. IUPAC-NIST Solubility Database <http://srdata.nist.gov/solubility/index.aspx>
12. R.C. Bansal, T.L. Dhami, *Carbon*, 1980, **18**, 137.
13. F. Cosnier, A. Celzard, G. Furdin, D. Begin, J.F. Mareche, O. Barres, *Carbon*, 2005, **43**, 2554.
14. R. H. Bradley, B. Rand, *Fuel* 1993, **72**, 389.
15. A. Andreu, H.F. Stoeckli, R.H. Bradley, *Carbon* 2007, **45**, 1854.
16. F. Rodriguez-Reinoso, M. Molina-Sabio, *Adv. Colloid and Interf. Sci.* 1998, **76-77**, 271.
17. J.B. Donnet, *Carbon*, 1982, **20**, 267.

